This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received Bd. Dec. , 1893
Accessions No. 53702. Class No.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. P. ADAM, G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT, FAUCONNIER, FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAUX, ROCQUES, G. SALET, SCHÜTZENBERGER, TH. SCHNEIDER, C. VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS :

MM. AUGER, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, A. BUISINE, P. BUISINE, R. CAMBIER, P. CHAUTARD, CH. CLOEZ, A. COMBES, E. EHRMANN, LESPIEAU, F. REVERDIN, O. SAINT-PIERRE.

Secrétaire de la Rédaction : M. HANRIOT.

ANNÉE 1891

1er SEMESTRE. — TROISIÈME SÉRIE. TOME V.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1891

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MM. P. Adam	P. A.	MM. Ehrmann	E.
A. Auger	A. A.	Ad. Fauconnier	AD. F.
G. de Bechi	G. DE B.	A. Fernbach	A. FB.
L. Bourgeois	L. B.	Ch. Friedel	CH. F.
L. Bouveault	L. BV.	E. Grimaux	E. GR.
E. Brun	E. BR.	Lespieau	L.
A. Buisine	A. B.	F. Reverdin	F. R.
R. Cambier	R. C.	X. Rocques	X. R.
P. Chautard	P. C.	Th. Schneider	T. S.
Ch. Cloez	CH. C.	Ed. Willm	ED. W.

53702.

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

Comptes rendus de l'Académie des sciences	*C. R.*
Annales de Chimie et de Physique	*Ann. Chim. Phys.*
Bulletin de la Société française de minéralogie	*Bull. Soc. min.*
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	*R. tr. ch. P.-B.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*D. ch. G.*
Annalen der Chemie und Pharmacie	*Lieb. Ann. Ch.*
Monatshefte für Chemie	*Mon. f. Ch.*
Journal für praktiche Chemie	*Journ. prakt. Ch.*
Zeitschrift für physiologische Chemie	*Zeit. phys. Ch.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. d. Pharm.*
Dinglers polytechnisches Journal	*Ding. J.*
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	*Z. f. Kr.*
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie	*N. J. f. Min.*
Tschermak's mineralogische und petrogarphische Mittheilungen	*Tsch. min. Mitt.*
Chemische Industrie	*Chem. Ind.*
Journal of chemical Society	*Chem. Soc.*
Chemical News	*Chem. N.*
American Journal of science	*Am. J. of sc.*
Society of chemical Industry	*Soc. chem. ind.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. chim. ital.*

QD1
S6
Ser 3
v.5
Chem.
Library

LISTE DES MEMBRES

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU

POUR L'ANNÉE 1891.

Président :

M. A. GAUTIER

Vice-Présidents

MM. Ch. LAUTH.
A. LEBEL.

MM. ADRIAN.
A. COMBES

Secrétaires :

MM. HANRIOT.
VERNEUIL.

Vice-Secrétaires :

MM. LINDET.
L. BOUVEAULT.

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste

M. Ch. CLOEZ.

Membres du Conseil :

MM. JOULIE.
SCHEURER-KESTNER.
SCHNEIDER.
A. CARNOT.
FRIEDEL.
SCHUTZENBERGER.

MM. BERTHELOT.
BÉHAL.
GRIMAUX.
WYROUBOFF.
MAQUENNE.
ADAM.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS (1).

(1891)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES DONATEURS (2)

Date de l'admission.		
1868.	**Silva** (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1889.	**Alvergniat**, 10, rue de la Sorbonne	1 part.
1880.	**Armet-de-Lisle**, manufacturier, 18, rue Malher	1 —
1880.	**Chambre syndicale des produits chimiques**, rue des Vosges	—
1880.	**Compagnie des chemins de fer du Midi**, 54, boulevard Haussmann	2 parts.
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud	—
1880.	**Compagnie de Saint-Gobain**, 18, rue Bergère	1 part.
1880.	**Compagnie des salins du Midi**, 84, rue de la Victoire . .	—
1880.	**Dalsace**, manufacturier, 6, rue Rougemont	—
1880.	**Desmazures**, manufacturier, 47, rue de Berlin	—
1880.	**Dollfus** (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	—
1880.	**Eichthal** (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins.	—
1887.	**Fontaine**, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris	—
1880.	**Gibert**, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher. . .	—
1880.	**Grenet**, de la maison Armet-de-Lisle, 11, rue Portalis. . .	—
1880.	**Guimet**, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône). .	—
1880.	**Gunzburg** (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt	—

(1) *MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance à l'éditeur du* BULLETIN *des changements survenus dans les adresses.* (Affranchir.)

(2) Sont membres donateurs de la Société chimique, toutes les personnes qui souscrivent une ou plusieurs parts de mille francs. Les membres donateurs jouissent à perpétuité de tous les avantages assurés aux membres titulaires.

Date de l'admission.		
1880.	**Gunzburg** (baron Ury de), 7, rue de Tilsitt.	1 part.
1880.	**Hachette**, libraire-éditeur, 79, boulevard Saint-Germain. .	—
1881.	**Hentsch, Lutscher** et Cie, banquiers, 20, rue Le Peletier.	—
1880.	**Kuhlmann** (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord), (décédé).	—
1880.	**Masson** (Georges), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.	—
1880.	**Menier**, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé)	5 parts.
1880.	**Pechiney** et Cie, manufacturiers à Salindres (Gard)	1 part.
1880.	**Poirrier**, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5 parts.
1887.	**Poulenc frères**, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1 part.
1881.	**Rigaut et Dusart**, 8, rue Vivienne.	—
1881.	**Schaeffer** (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace) . .	—
1880.	**Solvay** et Cie, manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	—
1875.	**Suilliot** (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie. . . .	—

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

1873. **Ador** (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1881. **André** (Gustave), 9, rue Coëtlogon, Paris.
1883. **Arata** (le Dr Pedro N.), director de la officina quimica y profesor de quimica à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1860. **Armand**, aux soins de M. Gauthier, de Moscou, chez M. Mellier, Paris.
1887. **Aubergier**, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1860. **Bardy**, 9, rue Cambon, Paris.
1863. **Baubigny**, 1, rue Legoff, Paris.
1863. **Beckers**, à Tuttschin (Podolie).
1886. **Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1865. **Bolton** (Carrington), University Club, New York City, U. S. A.
1859. **Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.
1868. **Bouchardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1867. **Bourgoin**, directeur de la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle, Paris.
1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 11, rue des Saints-Pères, Paris.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date de l'admission.

1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).

1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain, Paris.

1876. **Clin** (Dr), 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, à Paris.

1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 62, rue Monge, Paris.

1878. **Colby** (Ch. de), School of mines, Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).

1871. **Coppet** (de), 41, boulevard Dubouchage, à Nice (Alpes-Maritimes).

1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.

1873. **Demarçay** (E.), 150, boulevard Haussmann, Paris.

1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).

1867. **Dupré** (Anatole), 23, quai Saint-Michel, Paris.

1879. **Fauconnier** (Ad.), 36, boulevard des Invalides, Paris.

1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.

1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 11 quai Conti, Paris.

1880. **Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 56, rue de la Benange, à la Bastide, Bordeaux (Gironde).

1890. **Genth**, professeur à l'Université de Philadelphie.

1884. **Gernez** (D.), 18, rue Saint-Sulpice, Paris.

1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamont (Loire).

1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.

1883. **Godefroy** (l'abbé), 175, rue de Vaugirard, Paris.

1876. **Gorgeu** (Alex.), 11, rue Guénégaud, Paris.

1881. **Grison** (Charles), fabricant de produits chimiques, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.

1883. **Gramont** (A. de), licencié ès sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.

1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard Gambetta, à Nogent-sur-Marne.

1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et Cie, à Thann (Alsace).

1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).

1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.

1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.

1862. **Guignet**, chargé de cours au Muséum d'histoire naturelle, 36, rue du Cherche-Midi, Paris.

1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).

1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.

1873. **Hanriot** (Maurice), professeur agrégé à la Faculté de médecine, secrétaire général de la Société, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.

1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).

1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (U. S. A.).

1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 38, rue des Écoles, Paris.

1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétia, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).

1869. **Lalande** (F. de), 20, rue Desbordes-Valmore, Paris.

Date de l'admission.

1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.
1869. **Le Bel** (Achille), 11, rue de Latran, Paris.
1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente), 36, rue de Prony, à Paris.
1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
1884. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, Paris.
1881. **Mackintosh** (James B.), Consolidated Gas Company, 21st street and avenue A. New York City.
1864. **Margueritte**, 203, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1885. **Martin** (Louis de), à Montrabech, par Lesignan (Aude).
1864. **Maumené** (E.), 91, avenue de Villiers, Paris.
1870. **Micé**, recteur de l'Académie de Besançon (Doubs).
1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Paris.
1880. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 8, Upper Park Road, Haverstock Hill, à Londres, N. W.
1866. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
1879. **Norton** (D. Thomas), laboratoire chimique, à University of Cincinnati, Ohio (U. S. A.)
1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.
1872. **Pabst** (Albert), 9, rue de Pontoise, Paris.
1860. **Petit** (A.), 8, rue Favart, Paris.
1874. **Poorter de Wilde** (E. de), 1, boulevard Lousberg, à Gand (Belgique).
1878. **Rémont** (Albert), villa Bellevue, à Puteaux (Seine).
1889. **Richards**, office internal Revanne Tradsury, department Washington (D. C. U. S. A.).
1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris.
1859. **Rigout** (A.), docteur en médecine, préparateur à l'École des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 106 *bis*, rue de Rennes, Paris.
1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 4, rue de Saint-Pétersbourg, Paris.
1864. **Roussille**, 40, rue Truffaut, Paris.
1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
1863. **Salet** (G.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.
1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).
1884. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 57, rue de Babylone, Paris.
1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris.
1860. **Tutschew**, directeur de l'Institut agronomique, à Nouvelle-Alexandrie (Pologne).
1858. **Vée**, 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1859. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.

Date de l'admission.

1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.

1876. **Walter** (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).

1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille, 82, boulevard Montparnasse, Paris.

1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDANTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.

1886. **Adet** (Constant), 48, rue de Douai, Paris.

1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.

1883. **Allain Lecanu**, 33, rue de Verneuil, Paris.

1890. **Amat**, professeur au lycée Michelet, 87, rue d'Assas, Paris.

1888. **Armengaud** aîné, ingénieur civil, 45, rue Saint-Sébastien, Paris.

1886. **Arnaud**, professeur au Muséum, 57, rue Cuvier, Paris.

1890. **Astié** (Hermann), 11, rue de la Gare, à Aubervilliers.

1875. **Aubin**, préparateur de chimie au Conservatoire des Arts et Métiers, Paris.

1888. **Auger** (V.), 19, rue Linné, Paris.

1884. **Bailhache**, 6, rue du Vieux-Versailles, à Versailles (Seine-et-Oise).

1890. **Bailly** (Claude), 9, avenue des Paulines, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1888. **Barbot** (Ch.), ingénieur des Arts et Manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.

1888. **Barillot** (E.), 3, place de la Sorbonne, Paris.

1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue Alleray, Paris-Vaugirard.

1886. **Barruel** (Paul Numa) fils, 70, rue Alleray, Paris-Vaugirard.

1861. **Béchamp**, 1, rue Racine, Paris, et 10, rue Jeanne-Hachette, au Havre (Seine-Inférieure).

1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 44, rue des Écoles, Paris.

1889. **Becquet** (C.), 5, rue Jacques-Dubud, Neuilly (Seine).

1886. **Béhal** (A.), pharmacien en chef de l'hôpital du Midi, Paris.

1888. **Bellenger**, 2, rue Albouy, Paris.

1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.

1859. **Bérard** (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.

1890. **Berlioz** (Dr), pharmacien, rue de la Vrillère, Paris.

1891. **Bertrand** (Gabriel), 188, boulevard Voltaire (Paris).

1874. **Bidet**, 54, rue Lhomond, Paris.

1886. **Bigot**, École des mines (laboratoire de M. Friedel), 60, boulevard Saint-Michel, Paris.

1884. **Billault**, 22, rue de la Sorbonne, Paris.

1889. **Bloche**, 3, rue Godot-de-Mauroy, Paris.

1888. **Blot**, 63, rue Beaumarchais, à Montreuil-sous-Bois (Seine).

1889. **Bocquillon**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.

Date de l'admission.

1888. **Bockairy** (M.), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
1886. **Boissieu** (Pierre de), 3, rue Las-Cases, Paris.
1889. **Bolloré-Sœhnée**, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.
1888. **Bonnard** (de), 130, rue Lafayette, Paris.
1880. **Boucheron** (H.), ingénieur, professeur à l'École centrale, 99, quai d'Orsay, Paris.
1859. **Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris.
1888. **Boullier**, pharmacien, 135 *bis*, boulevard Montparnasse, Paris.
1879. **Bourgeois** (Léon), répétiteur à l'École polytechnique, 23, quai de la Tournelle, Paris.
1889. **Bourgeois** (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
1889. **Bourgeois** jeune et Cie, boulevard d'Alfort, à Ivry-sur-Seine.
1888. **Boutin** (Henri de).
1887. **Boutzoureano**.
1885. **Bouveault** (L.), 33 *bis*, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1876. **Boymond**, pharmacien, 21, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1888. **Braille**, pharmacien, 35, rue de Lyon, Paris.
1877. **Bréal** (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
1889. **Brun** (Étienne), 4, rue Valette, Paris.
1859. **Brunet**, 14, rue Mayet, Paris.
1886. **Bullier** (L.), 86, boulevard de Port-Royal, Paris.
1882. **Burcker** (E.), 21, rue Nicolle, Paris.
1888. **Cabanes**, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
1862. **Cahours** (A.), membre de l'Institut, 40, boulevard Haussmann, Paris.
1890. **Cambier**, 53, avenue des Ternes (Paris).
1888. **Carez** (Henri), 21, rue Pigalle, Paris.
1873. **Carnot**, ingénieur des mines, membre du Conseil de la Société, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1890. **Carrel** (Paul), 16, rue de Constantinople (Paris).
1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), 9, avenue de Saxe, Paris.
1888. **Chalmel**, 32, avenue Daumesnil, Paris.
1881. **Chapoteau**, fabricant de produits pharmaceutiques, 8, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
1888. **Charpentier**, ingénieur essayeur, à la Monnaie, 11, quai Conti, Paris.
1890. **Charpy**, professeur à l'École Monge, 9, rue Blainville, Paris.
1888. **Chassevant** (Allyre), 8, rue Dauphine, Paris.
1890. **Chassaing**, 6, avenue Victoria, Paris.
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien à l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1880. **Chautard** (Paul), 47, rue Olivier-de-Serres, Paris-Vaugirard.
1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 25, faubourg-du-Temple, Paris.
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1863. **Christofle**, 56, rue de Bondy, Paris.
1885. **Cirier**, ingénieur chimiste, 30, rue du Bac, Paris.
1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 6, boulevard d'Enfer, Paris.
1858. **Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
1889. **Clermont** (Arthur), 25, rue de Vaugirard, Paris.
1890. **Coirre**, pharmacien, 79, rue du Cherche-Midi.

Date de l'admission.

1879. **Colson** (Albert), examinateur à l'École polytechnique, 74, rue Madame, Paris.
1888. **Comar** (Léon), 82, rue de Rennes, Paris.
1883. **Combes** (Alphonse), docteur ès sciences physiques, 14, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1886. **Combes** (Charles), 75, rue Claude-Bernard, Paris.
1886. **Commerlin** (Ed.), 140, boulevard Pereire, Paris.
1886. **Couturier** (François), 82, rue de Rennes, Paris.
1886. **Cousin** (Paul), 83, rue Malesherbes, Paris.
1889. **Coue** (de la), 8, rue de Bretagne, Asnières (Seine).
1883. **Daguin**, 44, rue Château-Landon, Paris.
1889. **Dalmas** (de), 26, rue de Berry, Paris.
1864. **Davanne**, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs, Paris.
1858. **Decaux**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1881. **Defresne** (Théodore), pharmacien, 56, rue de la Verrerie, Paris.
1884. **Defresne**, fabricant de produits chimiques.
1888. **Dehaynin** Félix), 224, rue de Rivoli, Paris.
1859. **Dehérain** (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
1874. **Delachanal**, 66, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
1885. **Delaurier**, électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1888. **Delizy** fils, 95, rue de Paris, à Pantin.
1889. **Delval-Pascalis**, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret.
1861. **Depouilly** (Paul), 2, rue Botzaris, à Belleville.
1890. **Deschamps**, pharmacien de 1re classe, 11, rue Descartes, Paris.
1891. **Desesquelle**, interne à Lariboisière, 72, boulevard de Port-Royal, Paris.
1888. **Deutsch** (H.), 14, avenue de Messine, Paris.
1884. **Didier**, Dr ès sciences, 8, rue Gay-Lussac, Paris.
1878. **Dietz** (Henri), 27, rue de Sévigné, Paris.
1888. **Dirwell**, chimiste à l'École des mines, 13, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1888. **Ditte**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1885. **Drouin** (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
1889. **Dubosc** frères et **Subert**, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
1889. **Duperron**, pharmacien, 3 *ter*, rue des Rosiers, Paris.
1885. **Eichthal** (William d'), 42, rue des Mathurins, Paris.
1883. **Ehrmann** (Edouard), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).
1888. **Eliacheff** (Mme Pauline), 27, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
1879. **Engel**, professeur à l'École centrale, 50, rue d'Assas, Paris.
1875. **Etard** (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 47, rue Claude-Bernard, Paris.
1850. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.
1890. **Eyck** (Van), Porte Sannois, 4, Argenteuil.
1885. **Famel** (Pierre), chimiste au Laboratoire municipal, 86, rue de la Réunion, Paris.

Date de l'admission.

1880. **Fernbach** (Aug.), rue Dutot (Institut Pasteur), Paris.
1882. **Fèvre** (Albert), chimiste, 125, avenue Saint-Germain, à Puteaux (Seine).
1880. **Fiévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
1888. **Finot**, chimiste de la Borax Company, à Maisons-Laffitte (Seine-et-Oise.)
1889. **Fiquet** (Ed.-Raoul), 111, boulevard du Port-Royal, Paris.
1885. **Foulieron**, ingénieur civil, 73, boulevard de Strasbourg, Paris.
1889. **Franche** (C.), 6, rue Bailleul, Paris.
1889. **Fremont**, 84, rue du Cherche-Midi, Paris.
1860. **Fremy**, membre de l'Institut, 33, rue Cuvier, Paris.
1890. **Fribourg** (Jules), ingénieur des arts et manufactures, fabricant de de produits chimiques, 26, rue des Écoles, Paris.
1867. **Fumouze** (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1890. **Garnier**, pharmacien, 38, rue Rochechouard, Paris.
1890. **Garros** (Félix), 3, rue de l'Abbé-de-l'Épée, Paris.
1888. **Gatine** (G.), 23, rue des Rosiers, Paris.
1868. **Gautier** (Arm.), membre de l'Académie de médecine, 11, rue de Varenne, Paris.
1883. **Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
1887. **Genvresse**, 83 *bis*, rue Notre-Dame-des-Champs.
1890. **Gibier** (H.), interne à l'hôpital Bichat, Paris.
1888. **Gillet** (Albert), 23, rue Palestro, Paris.
1888. **Gillet** (E.), 4, rue Payenne, Paris.
1858. **Girard** (Aimé), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.
1884. **Giraud**, chimiste au chemin de fer de l'Est, 7, rue Lacépède, Paris.
1891. **Glaise**, pharmacien à l'Hôtel-Dieu, Paris.
1889. **Gosselin**, 5, rue d'Aunou, Paris.
1887. **Greder** (Léon), 47, rue Jouffroy, Paris.
1869. **Grimaux** (Ed.), professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.
1874. **Gundelach** (Ch.), 37, rue de Paris, Asnières (Seine,
1890. **Guye** (Philippe), 4, rue Herschel, Paris.
1876. **Haller** (A.), professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Hallopeau**, 124, boulevard Magenta, Paris.
1888. **Hatton**, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
1888. **Hauser**, à l'École polytechnique, 3, rue Michelet, Paris.
1864. **Hautefeuille**, professeur à la Sorbonne, 5, rue Michelet, Paris.
1887. **Herard** (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
1874. **Herran**, 27, rue Descamps, Paris.
1868. **Horsin-Déon** (Paul), 12, rue Tournefort, Paris.
1886. **Hubon**, inspecteur au chemin de fer de l'Est, 82, rue de Rivoli, Paris.
1869. **Jannettaz**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 15, avenue des Gobelins, Paris.
1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, 42, rue Monge, Paris.

Date de l'admission.

1880. **Jay** (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
1862. **Jean** (Ferd.), 68, rue Lepic, Paris.
1867. **Joffre** (Jules), 60, rue de Bondy, Paris.
1876. **Joly**, maître de conférences à la Faculté des sciences 72 rue Claude-Bernard, Paris.
1888. **Joulie**, 191, faubourg Saint-Denis, Paris.
1888. **Jourdin**, 3, boulevard de Belleville, Paris.
1888. **Lachaud**, 24, rue de l'Écluse.
1880. **Lacroix** (Adolphe), chimiste, 186, avenue Parmentier, Paris.
1884. **Laffont**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, Paris.
1883. **Lafon** (Phil.), 7, rue des Saints-Pères, Paris.
1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
1882. **Landrin** (Édouard), 9 *bis*, avenue Poirier, à Saint-Mandé (Seine).
1887. **Langlais**, 49, quai de Javel, Paris.
1890. **Lantz**, 34, boulevard Magenta, Paris.
1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1886. **Lefèvre**, préparateur à l'École polytechnique, 140, avenue de Villiers, Paris.
1888. **Lefèvre** (Camille), interne en pharmacie, à l'hôpital Cochin, 64, boulevard de Port-Royal, Paris.
1888. **Léger** (E.), pharmacien à l'hôpital Beaujon, Paris.
1864. **Lemoine**, ingénieur des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
1888. **Leroy**, professeur au lycée de Vanves, 4, rue de la Grande-Chaumière, Paris.
1889. **Leroy** (Vve), 70, rue Montmartre, Paris.
1889. **Lesieur** (G.), associé de la Maison Desmarais frères, 29, rue de Londres, Paris.
1889. **Lespiau**, agrégé de l'Université, 1, rue Vauquelin, Paris.
1888. **Levainville**, 16, rue du Parc-Royal, Paris.
1888. **Lewy d'Abartiague** (Willy), ingénieur civil, 15, rue Portalis, Paris.
1888. **Lextreit**, pharmacien à l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1860. **Lhote** (L.), 25, rue Vanneau, Paris.
1888. **Ligneris** (comte de), capitaine de cuirassiers, 240, rue de Rivoli, Paris.
1882. **Lindet** (Léon), préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle-Saint-Germain, Paris.
1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 85, rue des Saints-Pères, Paris.
1889. **Lopès**, 6, rue du Caire, Paris.
1888. **Lorilleux** (Ch.), 16, rue Suger, Paris.
1887. **Lorin**, 5, place des Vosges, Paris.
1883. **Louguinine**, 4, rue Mesnil, Paris.
1859. **Luynes** (Victor de), 61, rue de Vaugirard, Paris.
1888. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.

Date de l'admission.

1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.
1888. **Maiche**, ingénieur électricien, 3, rue Louis-le-Grand, Paris.
1888. **Maillard**, 14, avenue des Gobelins, Paris.
1873. **Mallard** (E.), inspecteur général des mines, professeur à l'École des mines, 11, rue de Médicis, Paris.
1889. **Mallet**, manufacturier, 52, boulevard de la Villette, Paris.
1881. **Maquenne** (Léon), aide-naturaliste au Muséum, 38, rue Truffault, Paris.
1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1890. **Massignon**, ingénieur, 19, rue de Sévigné, Paris.
1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, Puteaux (Seine).
1891. **Matignon** (Camille), 61, rue Claude-Bernard, Paris.
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
1888. **Meillère** (G.), pharmacien des hôpitaux, hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
1890. **Mercier**, pharmacien, 3, place de l'Odéon, Paris.
1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1887. **Meslans** (Maurice), 63, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1883. **Meunier**, 10, rue Jean-de-Beauvais, Paris.
1880. **Milius** (Alfred), manufacturier, 11, passage Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1877. **Moissan** (Henri), 62, rue Claude-Bernard, Paris.
1888. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
1890. **Moleigue** (Henri), 84, boulevard de Vaugirard, Paris.
1881. **Morin** (Charles-Édouard).
1862. **Morin**, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue de Bellechasse, Paris.
1890. **Moureu**, interne à l'hôpital La Rochefoucault, Paris.
1872. **Muntz** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
1875. **Naudin**, 33, avenue de la Motte-Piquet, Paris.
1874. **Ogier** (Jules), 1, quai d'Orsay, Paris.
1883. **Olivier**, 56, rue Gay-Lussac, Paris.
1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.
1891. **Passerat**, 101, boulevard Saint-Michel, Paris.
1859. **Pasteur** (de l'Institut), à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris.
1878. **Patry**, 20, rue de Saint-Pétersbourg, Paris.
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
1888. **Paupelin**, chimiste, à Montreuil (Seine).
1890. **Péchar**, préparateur à l'École normale, 45, rue d'Ulm, Paris.
1889. **Person** (de), licencié ès sciences physiques et mathématiques, 26, rue Berthollet, Paris.
1880. **Pierron** (Ed.), ingénieur des Arts et Manufactures.
1889. **Pitois** (Eugène), 16, rue Linné, Paris.
1879. **Pomey** (E.), 8, rue de la Reine-Blanche, Paris.
1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, Ile-Saint-Denis (Seine).

Date de l'admission.

1889. **Perlier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, aux Perreux (Seine).
1875. **Portes**, pharmacien en chef à l'hôpital de Lourcine, Paris.
1890. **Potel** (Henri), 56, boulevard Voltaire, Paris.
1888. **Poulain**, 14, rue Payenne, Paris.
1872. **Prunier**, professeur à l'École de pharmacie, 123, boulevard Port-Royal, Paris.
1888. **Poulenc** (Camille), 5, rue Barbette, Paris.
1877. **Raynaud** (Hipp.), 5, rue des Fêtes, à Belleville.
1864. **Riban** (J.), 85, rue d'Assas, Paris.
1889. **Riché**, répétiteur à l'École centrale, 105, rue de Rome, Paris.
1886. **Rigault**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, Paris.
1884. **Rigoulet**, 17, rue Lacépède, Paris.
1889. **Ringaud, Meyer** et Cie, fabricants de couleurs, 33, rue Grange-aux-Belles, Paris.
1889. **Rivière** (G.) et Cie, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
1888. **Roccolino** (baron G. de), château d'Antouillet, par Thorry (Seine-et-Oise).
1882. **Rocques** (Xavier), 2, rue d'Allemagne, Paris.
1860. **Rommier** (Alph.), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
1889. **Roques**, fabricant de produits chimiques, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1889. **Rouhier** (A.), fabricant de produits chimiques, 3, rue Amelot, Paris.
1882. **Rousseau** (G.), 21, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1886. **Rousseau** (Paul), 17, rue Soufflot, Paris.
1886. **Roux** (A.), 51, rue de Dunkerque, Paris.
1886. **Roux** (Eugène), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
1890. **Roux** (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, boulevard Montparnasse, 114, Paris.
1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
1880. **Salleron**, 46, quai Henri IV, Paris.
1885. **Sanglé-Ferrière**, chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
1889. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 3, rue de Patay, Paris.
1885. **Schirmer** (Eugène), préparateur au lycée Janson-de-Sailly, Paris.
1861. **Schlœsing** (Th.), à la manufacture nationale des tabacs, 67, quai d'Orsay, Paris.
1865. **Schneider** (Th.), professeur à l'École Monge, 58, rue Madame, Paris.
1890. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Cure, Auteuil.
1860 **Schutzenberger**, professeur au Collège de France, 53, rue Claude-Bernard, Paris.
1883. **Sencier** (Gaston), ingénieur des Arts et Manufactures.
1887. **Servat** (Francisque), 22, rue Berthollet, Paris.
1880. **Soret** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
1874 **Spiral** (Paul), ingénieur chimiste au chemin de fer de Lyon, 20, boulevard Diderot, Paris.
1888 **Taljanski** (Philippe), au Laboratoire de la Faculté de médecine, Paris.
1890. **Tendron**, interne en pharmacie à l'Hôtel-Dieu, Paris.

Date de l'admission.

1874. **Thenard** (Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
1884. **Thierry** (Maurice de), 22, rue Duban.
1886. **Tissier** (Louis), 91, boulevard de Port-Royal, Paris.
1872. **Thomas** (Léon), fabricant de produits chimiques, 83, quai de Javel, Paris.
1888. **Thomas** (René), 18, rue de Fleurus, Paris.
1884. **Tiffereau**, 130, rue du Théâtre, à Grenelle, Paris.
1889. **Tony-Garcin**, 24, rue des Fossés-Saint-Bernard.
1887. **Trillat**, chimiste, 5, place Saint-Michel, Paris.
1859. **Troost** (L.), professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
1883. **Trouette**, 165, rue Saint-Antoine, Paris.
1889. **Tugot** (Georges) frères, couleurs et vernis, 5, rue du Renard, Paris.
1886. **Vandenbroucque** (E.), chimiste au Laboratoire municipal, 16, rue Cail, Paris.
1885. **Varet**, au laboratoire de chimie au Collège de France, 7, rue Campagne-Première, Paris.
1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1880. **Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.
1890. **Vezes**, 45, rue d'Ulm, Paris.
1889. **Vian** (G.), 17, rue d'Aumale, Paris.
1879. **Vieille** (Paul), ingénieur des poudres, 19, quai Bourbon, Paris.
1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.
1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris.
1889. **Virelleaud**, ingénieur, 18, rue Soufflot, Paris.
1889. **Vladesco**, 37, rue Claude-Bernard, Paris.
1885. **Vlasto**, 44, rue des Écoles, Paris.
1866. **Vogt** (G.), à la manufacture de Sèvres, Paris.
1887. **Voiry** (Edmond), à l'hôpital Cochin, 8, rue Thoullier, Paris.
1889. **Weeger** (aîné), 322, rue Saint-Martin, Paris.
1887. **Weil**, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris.
1868. **Wyrouboff** (G.), 141, rue de Rennes, Paris.
1874. **Yvon**, pharmacien, 7, rue de la Feuillade, Paris.
1890. **Zune**, rédacteur du *Moniteur praticien*, 6, rue Jules-César, Paris.

Date de l'admission.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

1876. **Akestorides** (Théagène), poste restante (Constantinople).
1886. **Alard** (Eugène), 100, cours Victor-Hugo, Bordeaux (Gironde).
1861. **Alexeyeff** (P.), professeur à l'Université de Kiew (Russie).
1881. **Allary** (Eugène), directeur au Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
1887. **Amorini** (d') (Francisco Jose), pharmacien, Foz-do-Douro, à Porto (Portugal).
1864. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 2, rue Guépin, à Nantes (Loire-Inférieure).
1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1888. **Arnavou**, 10, rue du Fort-Notre-Dame, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Arneville** (H. d'), à Arguel, par Besançon (Doubs) et fabrica acido sulfurico compana F. C. By R. province de Buenos-Ayres, République Argentine (Amérique du Sud).
1884. **Arth** (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1884. **Athanacesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 14, strada Cuza Voda, Bucharest (Roumanie).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1876. **Austen** (P. Towsend), Box, 130, Rogers-College, New Brunswick (New Jersey, États-Unis).
1878. **Austin** (Amory), 55, Killy street, Boston (États-Unis).
1870. **Baeyer**, professeur de chimie à l'Université de Munich, Bavière.
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1889. **Baron**, fabricant de savons, 5, boulevard Romiau, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Barral**, professeur à la Faculté des sciences, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques.
1888. **Barthe**, docteur en médecine, pharmacien aide-major de 1re classe, à l'hôpital militaire de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1879. **Benjamin** (Marcus), 15, west, 121 street, New-York (États-Unis).
1889. **Berg**, professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Bernhard**, pharmacien, à Etrépagny (Eure).
1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
1886. **Biosca** (Dr Placido), 14, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
1890. **Blaise** (Victor), 2, rue Albouy, Paris.
1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 1, rue Saint-Joseph, Lyon (Rhône).
1877. **Blarez**, pharmacien, 97, rue Saint-Genès, à Bordeaux (Gironde).
1889. **Boidin** (Aug.), 16, place des Dames, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Boissieu** (Jules de), ingénieur des mines, 2, quai de la Guillotière, Lyon (Rhône).

Date de l'admission.

1889. **Boittier** (Édouard), attaché aux chemins de fer andalous, 11, calle Cister, Malaga (Espagne).

1889. **Boggio**, 5, rue Paul-Bert, à Saint-Étienne (Loire).

1890. **Bonna** (Auguste), Dr ès sciences, boulevard du Nord, 79, Lyon (Rhône).

1868. **Bombicci** (Louis), professeur, à Bologne (Italie).

1890. **Bouchez** (Léon), ingénieur chimiste de la Compagnie française des mines de Laurium Esgasteria (Grèce).

1889. **Boudier** (L.), pharmacien de 1re classe, à Melun (Seine-et-Marne).

1880. **Bourcart** (Robert), à Swaisland printing Ce Crayford Kent S. S. (Angleterre).

1875. **Bourgeois** (Alfred), chez Mme Félix Tissier, à Guigne-Rabutin (Seine-et-Marne).

1886. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).

1889. **Bourgette et Fruneau**, fabricants de produits chimiques, 13, rue du Chapeau-Rouge, à Nantes.

1880. **Bouvier** (Adolphe), ingénieur à la direction générale du gaz, 46, rue Centrale, à Lyon (Rhône).

1888. **Breton** (C.), ingénieur chimiste, à la sucrerie de Chavenay (Seine-et-Oise).

1889. **Brequin**, produits chimiques, à Ablon (Seine-et-Oise).

1880. **Brigonnet** père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).

1881. **Buisine** (A.), chargé de cours à la Faculté des sciences de Lille (Nord).

1875. **Buisson**, chimiste.

1888. **Burnay** (Éduardo), professeur de zoologie, à l'École polytechnique de Lisbonne, Portugal.

1868. **Campani** (C. Giovanni), professeur de chimie à l'Université de Sienne (Italie).

1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).

1889. **Cappelle**, pharmacien de 1re classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).

1890. **Cartereau** (Albert-Denis), 107 *bis*, rue des Chardonnets, à Colombes (Seine).

1870. **Casthelaz** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).

1874. **Cazeneuve** (Dr Paul), à la Faculté de médecine, 1, place Raspail, à Lyon (Rhône).

1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).

1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).

1886. **Chesnais**, industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).

1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).

1890. **Chuit** (Philippe), Dr ès sciences, Maison Kerne et Sandos, à Bâle (Suisse).

1889. **Claisen** (L.), Privat-Docent à l'Université, Mitterestrasse, à Munich (Bavière).

Date de l'admission.

1889. **Claudon** (Gustave), à Denain (Nord).

1866. **Clève** (P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).

1889. **Closel** (du), ingénieur, 10, rue Duquesne, à Lyon (Rhône).

1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, à Lyon (Rhône).

1884. **Coloriano**, licencié ès sciences, Strada Peliciari Craïova (Roumanie).

1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).

1878. **Cossa** (Alph.), professeur à l'École d'application pour les ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).

1889. **Combier Deschaux** et Cie, fabricants de produits chimiques, à Annonay (Ardèche).

1889. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).

1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).

1885. **Courtois**, professeur de physique et de chimie, 47, rue Bara, à Cureghem, Bruxelles (Belgique).

1862. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.

1888. **Crevaux** (H.), agrégé, professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1890. **Crismer** (Léon), pharmacien, 46, rue du Pont-d'Isle, Liège (Belgique).

1889. **Daunis y Grau**, Montesion, 19, Magdalenas, 8, Barcelone (Espagne).

1887. **Davenport** (Dr Bennett), Medical sanitory chemist Office and Laboratory, 161, Tremont Street, Boston (États-Unis).

1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).

1879. **Debœuf**, pharmacien, 29, rue Heurteloup, à Tours (Indre-et-Loir).

1884. **De Lacre**, préparateur à l'Université de Louvain, à Vilvorde (Belgique).

1889. **Denigès** (Dr), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux, 58, cité du Cirque, Bordeaux (Gironde).

1889. **Demonsay**, répétiteur à l'École d'agriculture de Grignon.

1861. **Depouilly** (Charles), 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.

1890. **Deroide** (Eugène), professeur à la Faculté de médecine de Lille (Nord).

1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, a Asnières (Seine).

1888. **Dias** (Émilio), ingénieur de la Compagnie du gaz de Lisbonne, Portugal.

1889. **Doiville**, 138, rue Saint-Dizier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1886. **Domergue**, pharmacien en chef à l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).

1889. **Donard**, 25, rue Thiers, à Lyon (Rhône).

1860. **Dony**, 237, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1887. **Dorange**, à Lescure-lès-Rouen (Seine-Inférieure), chimiste de la Compagnie de l'Alun-Romain.

1882. **Doremus** (Ch.-A.), professeur, Lexington Avenue, 92, New-York (États-Unis).

1889. **Dubois** (C.), fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1889. **Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).

Date de l'admission.

1881. **Duvilliers**, professeur à la Faculté des sciences (Marseille).
1886. **Effront** (Jean), 24, rue des Douze-Apôtres (Bruxelles).
1886. **Egraz** (Pierre), chimiste, à l'usine à gaz de Lyon (Vaise).
1889. **Enock-Mather**, 57, station Road Masbrough Rokerham Yors.
1883. **Estacio**, 60, 61, Praça P. Pedro, à Lisbonne (Portugal).
1890. **Etain** (L.), professeur à la Faculté des sciences, 13, quai des Brotteaux (Lyon).
1889. **Ferée** (Jules), 32, rue Gambetta, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1884. **Ferreira da Silva** (A.-J.), professeur à l'École polytechnique de Porto (Portugal).
1884. **Ferreira dos Santos**, agrégé à la Faculté de médecine, 2, rua do Laraycirias, à Rio de Janeiro (Brésil).
1884. **Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1889. **Fleurent**, répétiteur à l'École de Grignon (Seine-et-Oise).
1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1882. **Foubert** (R.), pharmacien chimiste, à Laval (Mayenne).
1872. **Franchimont**, professeur, à l'Université, Rapenburg, 112, à Leyde (Pays-Bas).
1885. **French Smith**, P. O. Box 3126, à Boston (États-Unis).
1883. **Gall** (Henri), direction de l'usine des produits chimiques, à Villers-par-Hermes (Oise).
1888. **Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard Long champ, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Gaul**, propriétaire, à Arcueil-Cachan (Seine).
1888. **Georgel** (Victor), 60, rue des Tiercelins, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Gigodot**, à la Prévôté, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1875. **Giraud**, chimiste, à la manufacture de faïences de Longwy (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Gladisz**, rue Terrusse, 29, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Glaizot**, Aber Wrac'h (Finistère).
1881. **Gossin** (E.), rue Naude, Le Havre (Seine-Inférieure).
1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1877. **Green**, M. D., 204, north, 36th Street, à Philadelphie.
1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie à l'École des sciences, 39, Charlotte Road Edgbaston Birmingham (Angleterre).
1888. **Grimes** (Léon), 21, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1882. **Grolous** (Jules), 19, faubourg Saint-Éloi, à Choisy-le-Roi (Seine).
1875. **Guenez** (Émile).
1888. **Guerrero** (Wladimir), ingénieur chimiste, à la sucrerie de San Fernando, à Storsé, près Grenade (Espagne).
1878. **Guiot** (Henri), chimiste, au Vieux-Jeand'heure, par Saudrupt (Meuse).
1868. **Guichard** (P.), chimiste, 194, avenue Louis-Blanc, à Moutieres-lès-Amiens (Somme).
1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
1883. **Guntz**, 3, rue la Source, Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date de l'admission.

1868. **Haeffely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
1888. **Hamonet** (l'abbé J.), Internat Saint-Clair, rue Volney, à Angers (Maine-et-Loire).
1885. **Harold** (Follows), ingénieur chimiste à l'École technique de Manchester, 142, emb deu street Hulme, Manchester.
1884. **Held** (A.), professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Hilt** (Jean), maison Hilt et Cie, à Mâcon (Saône-et-Loire).
1886. **Hugounenq**, professeur agrégé à la Faculté de Montpellier (Hérault).
1888. **Horton**, au Laboratoire du professeur Tollens, à Goettingen (Allemagne).
1885. **Jacquemin** fils, préparateur à l'École de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1873. **Jeanmaire**, chimiste, chez MM. Kœchlin frères, à Mulhouse (Alsace).
1883. **Joubert**, pharmacien chimiste, à Laval (Mayenne).
1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
1888. **Kahlbaum**, privat-docent à l'Université de Bâle, Suisse.
1877. **Kienlen**, directeur de la Sucrerie Laudun, Laudun-Lardoise (Gard).
1887. **Klobbe**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Koch**, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
1886. **Kœchlin** (Horace), Maison Kœchlin-Baumgartner, à Lœrrach (Grand-Duché de Bade).
1888. **Kœchlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).
1883. **Kœchlin** (Juste), fabrique Hubner, à Moscou (Russie).
1888. **Kolb**, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
1878. **Kopp** (Ad.), 14, rue de l'Ail, à Strasbourg (Alsace).
1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen.
1873. **Kroiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
1869. **Ladenburg**, professeur à l'Université de Kiel (Prusse).
1873. **Lallemand**, Usine Poirrier, à Saint-Denis.
1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de Pharmacie, à Lille (Nord).
1884. **Lavieville**, professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Laze** (Louis), chimiste à la distillerie de Gollegaa, près Torès Horas par Santarem (Portugal).
1889. **Lebiasseur**, sous-directeur de l'Usine Kuhlmann, à Loos (Nord).
1889. **Leleu** (H.), chimiste en chef des douanes, 10, rue Dugas-Mont-Bel, à Lyon (Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et Cie, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1882. **Lepercq** (Gaston), 104, rue Solferino, à Lille.
1888. **Lepierre** (Charles), ingénieur chimiste à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
1889. **Leriche**, sous-directeur des Établissements Kuhlmann, à Lille.
1890. **Le Royer** (Alexandre), Dr ès sciences, 2, rue Contamines, Genève (Suisse).

Date de l'admission.

1881. **Leser** (Georges), Usine Girard, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1891. **Lescœne**, pharmacien, 58, rue Vouillé (Paris).
1886. **Levallois** (Albert), directeur de la Station agronomique de Nice (Alpes-Maritimes).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1889. **Lichtenberger** (P.), chimiste, à la Maison Lecour, 2, quai National, Puteaux (Seine).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Charkoff (Russie).
1885. **Linossier**, agrégé de la Faculté de médecine de Lyon, 16, rue Sainte-Hélène, Lyon (Rhône).
1887. **Lochert** (H.), professeur chargé de cours à la Faculté des sciences, à Marseille.
1889. **Locker**, à Winterthuit Zurick (Suisse).
1887. **Louise**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon, 11, rue Laurencin (Rhône).
1885 **Lorenz** (Daniel), ingénieur chimiste, 1123, Citron street, à Philadelphie (États-Unis).
1884. **Loviton**, chimiste en chef au Laboratoire des Douanes au Havre (Seine-Inférieure).
1886. **Lugan** (Georges), pharmacien à Orbec-en-Auge (Calvados).
1885. **Malbos** (Aimé), à Allassac (Corrèze).
1888. **Malbot**, chef des travaux chimiques à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Ce, Virginia (U. S. N. A.).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrède, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1878. **Margottet**, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Dijon (Côte-d'Or).
1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et Cie, usine de Varangeville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
1886 **Martinon**, 3, rue Suchet, à Lyon (Rhône).
1889 **Masset**, pharmacien de 1re classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).
1888 **Maudin**, pharmacien de 1re classe, 11, rue Saint-Nicolas, à Meaux (Seine-et-Marne).
1878. **Michael** (Arthur), 14, Chestnut Street, à Boston (États-Unis).
1888. **Michaud**, à Aubervilliers (Seine).
1889. **Millery**, chimiste aux hauts-fourneaux de Joinville, 33, rue du Moutet, à Nancy.
1888. **Minguin**, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Miray** (Paul), teinturier, 25, boulevard Gambetta, à Rouen (Seine-Inférieure).
1888. **Moitessier**, chef des travaux pratiques à l'Institut de physique et chimie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Mohler**, à Obernay (Alsace).

Date de l'admission.

1888. **Monavon**, 6, quai Claude-Bernard, à Lyon (Rhône).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1889. **Monnet**, 16, rue Charles-de-Muyssard, à Lille (Nord).
1888. **Motte**, chimiste, à la Maison Mouchel, à Boisthorel, par Aube (Orne).
1882. **Motten** (Jean), préparateur de chimie à l'École militaire de Bruxelles (Belgique).
1885. **Mourgues**, professeur à l'Université, 32, calle de Ahumaca, Santiago (Chili).
1889. **Mourrut**, 46, rue du Landy, à Saint-Ouen (Seine).
1890. **Mouy**, pharmacien de 1re classe, à Senlis (Oise).
1887. **Müller**, docteur ès sciences, professeur à l'École des sciences, à Alger (Algérie).
1889. **Müller**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Nicasio Silverio**, professeur à l'Université de la Havane (Cuba).
1878. **Nilson** (Dr F.-L.), à Stockholm (Suède).
1883. **Nimier** (Édouard), professeur.
1889. **Nowodworsky**, n° 11/2680, rue Bednarska, à Varsovie (Pologne russe).
1878. **Norton** (Lewis), Institute of Technology, à Boston (États-Unis).
1872. **Œchsner de Coninck** (William), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1883. **Ordonneau**, pharmacien, 39, rue d'Angoulême, à Cognac (Charente).
1888. **Ossipoff** (Iwan), Karkow (Russie).
1887. **Palmer** (Thomas), 22, North Iron Street, à Philadelphie.
1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont Ferrand (Puy-de-Dôme).
1888. **Pellier** (Ch.), 23, place de la Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Perperot**, ingénieur chimiste, Maltoserie française, Creil (Oise).
1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
1888. **Perrier**, 21, quai d'Issy, à Issy (Seine).
1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gelhard, Monnet et Carlier à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1883. **Pesier**, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
1884. **Peter**, chimiste, rue du Marché, à Saint-Étienne (Loire).
1877. **Peters**, 46, rue du Pont-d'Ile, à Liège (Belgique).
1887. **Petit** (P.), chargé de cours, 9, rue Dom Calmet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).
1890. **Pictet** (Aimé), 16, cours des Bastions, Genève (Suisse).
1889. **Pilon** frères et **Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
1881. **Plimpton** (Richard-T.), chimiste, Lansdowne Road, Clapham Road, à Londres.
1870. **Prud'homme** (Maurice), maison Prochoroff frères, aux Trois-Montagnes, à Moscou (Russie).
1886. **Quantin**.

Date de l'admission.

1886. **Quessaud**, 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1886. **Raoult**, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
1887. **Raullin**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Recoura**, chargé de cours, à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1886. **Renard**, professeur à l'École supérieure des sciences, à Rouen (Seine-Inférieure).
1878. **Reverdin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1891. **Reverdy**, 3, rue Basse-du-Trépied, à Nantes (Loire-Inférieure).
1889. **Rey Pailhade** (de), 38, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Reychler** (Dr Albert), chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles (Belgique).
1883. **Ricciardi** (Eduardo), professeur à l'Institut royal technique, à Bari-Cagliari (Italie).
1878. **Richard** (J.-A.), 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1889. **Richards**, office of internal Revenue Treasury department Washington (D. C. U. S. A.).
1890. **Rietsch**, professeur de chimie à l'École de médecine de Marseille.
1880. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
1886. **Riosca** (Placide), 14, calle de Galiano, à la Havane.
1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 10, rue Saint-Pierre, à Lyon (Rhône).
1888. **Rodrigues** (Jose Julio), professeur à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).
1888. **Rogier**, pharmacien, à Chauny (Aisne).
1890. **Rollet**, pharmacien de 1re classe, à Saint-Dizier (Haute-Marne).
1889. **Rondet**, pharmacien à Bourg-la-Reine (Seine).
1888. **Roquette** (Francisco-Ferreira), ingénieur des mines, professeur de minéralogie à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).
1879. **Roset** (Henri), pharmacien, à Eutumia-en-Paramée (Ille-et-Vilaine).
1889. **Roudel** et **Genestout**, à Bordeaux (Gironde).
1889. **Rouyer**, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle), 15, rue Montesquieu.
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1883. **Roux** (Léon), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1889. **Rubbers** (Auguste), 14, rue Agha-Haman, à Constantinople.
1896. **Saegui**, ingénieur civil, Paris.
1889. **Sarles** (Émile), pharmacien.
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1860. **Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie de Nancy, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Schmidl** fils, vernis, à Saint-Denis (Seine).
1877. **Schœn**, chimiste, 1, rue des Fossés, à Mulhouse.
1880. **Schulten** (de), à Helsingfors (Finlande).
1867. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).

Date de l'admission.

1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1re classe, faubourg de France, à Belfort (Haute-Saône).

1863. **Sirand**, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).

1885. **Smith** (Dr E.-F.), Wittemberg College à Springfield (Ohio) (U. S. A.).

1885. **Smith and Franch**, state Assayer and chemist for Massachusetts, PO. Box, 3,126, Boston Mass.

1890. **Soisbault**, pharmacien de 1re classe, à Lannion (Côte-du-Nord).

1883. **Spring** (Walthère), 1, rue Paul-Devaux, Liège (Belgique).

1887. **Starck** (Fritz), directeur de la fabrique d'impression de Smickow, à Prague (Bohême).

1888. **Taillandier**, Porte Sannois, à Argenteuil (Seine-et Oise).

1890. **Taffe**, à Nice (Alpes-Maritimes).

1889. **Thévenot**, pharmacien à Dijon (Côte-d'Or).

1876. **Theye**, ingénieur professeur à l'Université de la Havane (Ile de Cuba).

1881. **Tiemann** (Ferd.), Königin Augusta Strasse, 50, N. W., Berlin.

1886. **Thibaut**, docteur médecin, chef des travaux chimiques de la Faculté, Lille (Nord).

1891. **Temofeiew** (Wladimir), 5, rue Corneille, Paris.

1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Gœttingen (Allemagne).

1885. **Tonarelli**, censeur au lycée de Périgueux (Dordogne).

1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et Cie, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).

1890. **Tredez**, pharmacien à Saint-Omer (Pas-de-Calais).

1888. **Truchot**, professeur à l'École de médecine de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1885. **Vaudin** (Lucien), pharmacien à Fécamp (Seine-Inférieure).

1860. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1880. **Vernon** (Antonin), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine), 6, route de Brie, à Joinville-le-Pont.

1887. **Viard** (Georges), professeur au Lycée, 25, rue Clément, à Bordeaux (Gironde).

1874. **Vignon** (Léo), maître de conférences à la Faculté des Sciences, sous-directeur de l'École de chimie industrielle, 5, place Saint-Pothin, à Lyon (Rhône).

1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).

1890. **Villon**, ingénieur chimiste, 97, rue de la Guillotière, Lyon (Rhône).

1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).

Wassermann (M.), 1, rue Schnapp[illegible] (Germain-en-Laye).

1877. **Wenda**, 47, faubourg [illegible]

1888. **Werner** (Eugène[illegible]

1877. **Wilde** (P[illegible]
celle.

1883. **Win[illegible]**

Date de l'admission.

1881. **Wiogorowski**, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie (Russie).

1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, east, 23th street, à New York (États-Unis).

1883. **Zaboudski** (C.), capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à Saint-Pétersbourg (Russie).

1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).

1884. **Zarifopol**, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).

Imprimerie [illegible], rue du Bouloi (Cl.) 95.3.91.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 12 DÉCEMBRE 1890.

Présidence de M. GRIMAUX.

Sont nommés membres :

MM. Paul CARREL, MASSIGNON et CAMBIER.

Sont proposés pour devenir membres :

M. A. MANSION, directeur de l'usine Tancrède, 26, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine), présenté par MM. DELATTRE et VEUILLEAUD ;

M. Aimé PICTET, 16, cours des Bastions, à Genève, présenté par MM. P. GUYE et M. HANRIOT.

M. P. GUYE présente une note de MM. A. PICTET et ANKERSMIT sur la phénanthridine $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}CH \\ | \quad\quad \| \\ C^6H^4\text{-}Az \end{matrix}$, que les auteurs ont obtenue par l'action de la chaleur sur la benzylidène-aniline. Ils en ont réalisé la synthèse par la réduction de l'acide nitro-o.-phénylbenzoïque.

M. GRIMAUX expose, au nom de M. Ch. LAUTH, l'action du peroxyde de plomb sur la diméthylaniline en présence d'acide acétique. Il se forme de la tétraméthylbenzidine que le chlorure ferrique convertit en une matière colorante verte (probablement $C^{16}H^{21}ClAz^2O$). Celle-ci est très instable ; elle se décompose déjà dans le vide sec. La potasse la convertit en tétraméthylbenzidine et eau oxygénée. L'action du peroxyde de plomb sur la solution acétique des amines fournit des réactions colorées très sensibles,

pouvant être effectuées sur une goutte de matière et permettant de les caractériser.

M. Colson a constaté l'influence des solubilités relatives dans l'action des bases sur certains sels d'alcaloïdes. Il a aussi reconnu le déplacement de l'acide tartrique dans l'action de l'acide carbonique à forte pression sur une solution de tartrate neutre.

M. C. Friedel présente une note de M. Linebarger, qui a obtenu, par l'action du chloroforme sur le triphénylméthane en présence de Al^2Cl^6, un hydrure de phénylanthracène fusible à 87°.

M. Tissier rappelle avoir obtenu, dans l'action du chlorure d'isobutyle sur la benzine en présence de Al^2Cl^6, une butylbenzine tertiaire, par suite d'une transposition moléculaire. Ces faits ont été publiés en même temps par M. Schram, à qui la priorité appartient. Mais, le 22 novembre 1889, il indiquait avoir obtenu dans la même préparation deux dibutylbenzines $C^6H^4[C(CH^3)^3]^2$, l'une cristallisée et l'autre liquide, ainsi que deux tributylbenzines $C^6H^3[C(CH^3)^3]^2$, l'une cristallisée et l'autre liquide, dont il poursuit l'étude. M. Michel Senkowski a publié des faits identiques dans le *Berichte* du 18 juillet 1890 ; M. Tissier en réclame la priorité. Il annonce, en outre, avoir obtenu, avec le chlorure d'isopropyle et la benzine, des diisopropyle- et triisopropyle-benzines qu'il a analysées et dont il poursuit l'étude.

M. Arnaud offre, de la part de M. Ch. Brongniart, le médaillon de M. Chevreul à la Société chimique.

M. Grimaux fait connaître qu'il a obtenu, par l'action de la diméthylamine sur la fluorescéine à 170-200°, deux corps, l'un soluble, l'autre insoluble dans les alcalis. Tous deux constituent des matières colorantes fluorescentes douées d'un très bel éclat. Ces faits ont été indiqués, dès le mois de juin 1889, dans un pli cacheté déposé à la Société industrielle de Rouen.

M. A. Lebel entretient la Société de la suite de ses travaux sur le pouvoir rotatoire des chlorures ammoniques substitués. Il cite trois expériences relatives à des corps renfermant deux radicaux égaux et indédoublables par les moisissures. Il expose que la théorie prévoit des isomères rentrant dans ce cas et, de plus, des isomères pouvant présenter le pouvoir rotatoire ; il n'a pu, jusqu'à présent, réaliser ces derniers.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Analyse d'un mélange de cire, de paraffine, de stéarine et d'acide stéraïque; par **M. Ferdinand JEAN**, directeur du laboratoire de la Bourse du commerce.

Il n'a pas été publié, à notre connaissance du moins, de méthodes permettant d'analyser quantitativement un mélange formé de cire, de paraffine, de stéarine et d'acide stéarique. Nous croyons donc être utile en faisant connaître la méthode que nous employons pour l'analyse de ces mélanges :

I. *Détermination de l'acide stéarique.* — Introduire dans un ballon 3 ou 4 grammes de la matière à analyser et porter à l'ébullition avec 60 centimètres cubes d'alcool à 96°; laisser refroidir en agitant et titrer la solution alcoolique avec un alcali demi-normal en employant la phtaléine du phénol comme indicateur. La cire étant très peu soluble dans l'alcool froid, il n'y a pas lieu de tenir compte de l'acidité de la cire, et l'on peut calculer la teneur du mélange en acide stéarique, d'après le nombre des centimètres cubes d'alcali normal employé pour le titrage, sachant que 7^{cc},8 d'alcali demi-normal = 1 gramme d'acide stéarique du commerce.

II. *Dosage de la paraffine et de l'acide myricique.* — Ajouter dans le ballon, contenant la solution alcoolique neutralisée, 3 à 4 centimètres cubes de lessive de soude à 50 0/0; raccorder le ballon à un condensateur à reflux et chauffer pendant une heure pour saponifier la matière. Lorsque la saponification est achevée, on distille l'excès d'alcool et on passe le résidu dans une capsule, on le mélange avec de la silice sèche et de l'amiante courte, on dessèche à 100°, on pulvérise et on épuise à chaud par le chloroforme (ou l'éther de pétrole), qui dissout la totalité de la paraffine et l'acide myricique représentant une partie de la cire.

Pour séparer l'alcool myricique de la paraffine, Horn a indiqué l'acétylisation et la dissolution de l'éther produit au moyen de l'acide acétique dans lequel la paraffine est insoluble. D'après Horn, la cire saponifiée céderait dans ces conditions 50 0/0 de matières solubles dans l'acide acétique cristallisable (alcool myricique). En suivant le procédé de Horn, nous n'avons pu arriver à séparer la paraffine ni obtenir une quantité constante pour la partie de la cire soluble dans le chloroforme.

Nous opérons cette séparation de la façon suivante : le chloroforme tenant en dissolution une partie de la cire et la paraffine est distillé, puis évaporé dans une capsule de verre tarée ; le résidu est desséché à 100°, puis pesé.

On pèse alors dans un petit ballon une partie du résidu laissé par l'évaporation du chloroforme et on le traite au condensateur à reflux pendant une heure avec 4 à 5 centimètres cubes d'acide acétique anhydre pour éthérifier l'alcool myricique qui devient soluble dans l'acide acétique cristallisable à chaud. Lorsque l'acétylisation est terminée, on fait passer le produit dans un tube de verre jaugé à 10 centimètres cubes et divisé en dixièmes; on rince le ballon avec de l'acide acétique cristallisable bouillant et on verse le tout dans le tube gradué; le volume de liquide doit être d'environ 9 centimètres cubes. On place alors le tube dans un bain-marie à 90°, puis on le ferme avec un bouchon et on l'agite fortement de façon à bien émulsionner les liquides, puis on le remet dans le bain-marie.

Quand l'acide acétique s'est éclairci, on lit le volume de matière non dissoute qui surnage l'acide. On renouvelle l'agitation et le passage au bain-marie jusqu'à ce qu'on obtienne un volume constant de paraffine insoluble dans l'acide acétique, dont on calcule le poids, sachant que 1 gramme de paraffine = $1^{cc},35$ à $1^{cc},4$. En défalquant le poids de la paraffine du poids du résidu fourni par le chloroforme, on a par différence le poids de la cire dissoute dans le chloroforme (alcool myricique).

III. *Détermination de la stéarine.* — La partie saponifiée insoluble dans le chloroforme est formée par le savon d'acide stéarique et de stéarine et par la cire saponifiée (acide cérotique); pour y doser la stéarine, on dissout la matière dans l'eau bouillante, on filtre pour séparer la silice et l'amiante et on décompose la liqueur filtrée par un léger excès d'acide nitrique dilué, de façon à mettre les acides gras en liberté ; on filtre, et dans le liquide filtré on titre la glycérine, après neutralisation et précipitation par l'acétate de plomb, au moyen du bichromate de potasse.

Du poids de la glycérine, on déduit par le calcul la stéarine ou le suif, sachant que 5 grammes de glycérine anhydre = 95 grammes de stéarine.

Dans le cas où la proportion de stéarine serait peu élevée dans le mélange, il serait préférable de saponifier 10 ou 25 grammes de la matière et d'y doser la glycérine par le procédé au bichromate.

On détermine donc par cette méthode :

1° L'acide stéarique par titrage alcalimétrique;

2° La paraffine par la mesure de la partie insoluble dans l'acide acétique;

3° Une partie de la cire (acide myricique), en retranchant la paraffine du poids du résidu soluble dans le chloroforme;

4° La stéarine par le titrage de la glycérine;

5° La seconde partie de la cire (acide cérotique) par différence.

N° 2. — Sur une cause d'altération de la surface des objets en or mat; par M. L. CALDERON.

Ayant été appelé par MM. Hartmann et Michel, bijoutiers à Madrid, pour examiner certains bijoux en or qui perdaient spontanément leur couleur propre, j'ai eu l'occasion d'étudier un phénomène qui me semble être d'un certain intérêt. MM. Hartmann et Michel observaient depuis un certain temps que les bijoux qu'ils recevaient pour la plupart de fabriques françaises et allemandes apparaissaient, sitôt reçus, spontanément tachés de nuances rougeâtres ou noirâtres qui les ternissaient, leur faisant perdre l'éclat et l'apparence du neuf, et ces taches résistaient parfois à des nettoyages successifs.

Dans les tournées que leurs agents faisaient en province, il leur est arrivé souvent que les objets précieux, parfaitement intacts au moment de l'emballage, apparussent successivement tachés sans qu'aucune cause apparente ait pu déterminer la tache.

La ouate et les papiers de soie servant d'emballage furent soupçonnés comme devant contenir des matières pouvant noircir l'or. On changea les emballages, employant de nouvelles ouates, et, malgré ce renouvellement plusieurs fois répété, les bijoux continuaient à se tacher sans cause déterminante.

On employa même d'anciennes ouates dans lesquelles un des associés de la maison avait conservé pendant longtemps des bijoux avant son association, et cela sans la moindre altération. Cependant le résultat fut le même. Plus encore : des bijoux qu'il avait conservés intacts pendant longtemps dans ces emballages apparurent aussitôt tachés dès qu'ils furent mis en contact avec ceux de la maison Hartmann.

La question devenant très grave quant aux intérêts de la maison de MM. Hartmann et Michel, je fus appelé à la résoudre. Les conjectures les plus diverses ayant été hasardées sur ce fait qui revêtait le caractère d'une véritable contagion, la nature des alliages fut tout d'abord soupçonnée. Les matières destinées à la désinfec-

tion des lieux, quoique sans aucun fondement, furent aussi considérées comme ayant pu produire ce fait singulier.

C'était d'abord un fait constant que les seuls bijoux tachés ou ternis étaient formés d'or mat, aucun bijou en or poli n'ayant jamais présenté la moindre trace d'altération. L'examen des bijoux m'ayant convaincu qu'ils étaient bien en or au titre légal, j'examinai alors si les surfaces mates conservaient les traces de quelque vernis ou de quelque sel ayant pu servir à une surdorure destinée à en rehausser la couleur. L'examen le plus attentif ne me permit pas de rencontrer la moindre trace d'une substance étrangère.

L'examen des taches apparentes sur l'or offrait les résultats suivants : c'étaient des taches ou places irrégulières dont la couleur variait depuis le rouge sang artériel jusqu'au brun ocracé, disposées d'une manière irrégulière mais toujours plus abondantes sur les coins des objets les moins accessibles au frottement. La loupe permettait de distinguer des endroits où les taches se dessinaient nettement et d'autres où elles fondaient d'une manière presque insensible.

L'examen microscopique ne fournit aucun résultat. La surface si sensiblement unie de l'or mat examinée au microscope (700 diam.) présente un aspect excessivement rugueux et accidenté, couleur brun foncé moucheté de points brillants dans toutes les incidences de la lumière.

Mes recherches s'étant dirigées sur le papier et la ouate servant à l'emballage, je n'ai pu découvrir les traces d'aucune substance étrangère, le papier et la ouate étant tous deux de première qualité.

L'examen microscopique de la ouate permit cependant d'apercevoir de petits points rougeâtres rappelant la forme de certains spores.

Ce fait et les circonstances signalées plus haut me firent supposer qu'il s'agissait d'une apparition de micro-organismes se développant dans les surfaces rugueuses de l'or mat et produisant les taches par leur qualité de chromogènes.

Pour appuyer ma conjecture, je divisai légèrement les bijoux que MM. Hartmann et Michel m'avaient livrés pour cette étude en deux lots enveloppés d'une certaine quantité d'ouate. L'un fut porté à 130° dans le bain d'air. Après deux heures, je plaçai le paquet stérilisé sous une cloche de verre.

Le second lot fut abandonné à lui-même, tel quel, dans ses propres emballages. Au bout de quinze jours, le lot stérilisé se conservait intact, tandis que sur les bijoux non stérilisés les taches

s'étaient élargies, avaient augmenté et pris une nuance beaucoup plus foncée.

Pour compléter encore ma conjecture, il restait à prouver l'efficacité de la stérilisation sur un bijou non taché et soumis aux conditions qui entouraient ceux de MM. Hartmann et Michel. Je disposai donc un de ces bijoux au milieu de la ouate et je stérilisai le tout. Au bout de vingt-six jours, le bijou se trouvait parfaitement inaltéré.

Toutes ces preuves ne me semblaient cependant pas encore suffisantes comme conclusion à la présence des micro-organismes. Cherchant des preuves directes, je tâchai de faire des inoculations au moyen des bijoux mêmes. Cela n'ayant pu réussir, je fus obligé d'essayer des cultures avec des poussières de la maison Hartmann ainsi qu'avec les points rougeâtres récoltés sur la ouate.

Les cultures ainsi obtenues, de même que celles que j'ai pu préparer sur des pommes de terre avec les germes de l'air de la maison Hartmann, ont donné les résultats les plus nets.

J'ai pu caractériser la présence en quantité énorme de spores de l'*aspergillus niger* et du *micrococcus cinnabareus* dans l'air des appartements et dans la ouate qui enveloppait les objets précieux.

Les cultures obtenues ont permis d'obtenir de nombreuses préparations dans lesquelles ces êtres ont pu être parfaitement classifiés. C'est au premier de ces êtres qu'il faut attribuer les taches brun ocracé, et au deuxième les taches rouges existant sur les bijoux examinés.

Un point cependant restait à éclaircir, c'était la cause pour laquelle ces micro-organismes avaient fait irruption plutôt dans la maison Hartmann que dans celle d'autres bijoutiers voisins. L'emplacement qu'occupe la maison Hartmann explique à mon avis ce fait. Le magasin situé au midi, sur une immense place avec la proximité d'un grand bassin toujours plein, et joint avec une tête de ligne de tramways située en face, ainsi qu'entouré dans les étages inférieurs de logements occupés par un nombreux personnel, se trouve amplement pourvu de matières nourrissantes pour les spores atmosphériques, protégées du reste dans les bijoux par la nature des surfaces.

Ce fait doit, à ce qu'il me semble, attirer l'attention des personnes qui ont considéré toujours les bijoux d'or comme doués d'une parfaite innocuité, ainsi que celle des chimistes qui étudient l'action chimique des corps poreux en général.

N° 3. — Combinaisons du cyanure de mercure avec les sels de lithium, de cadmium et de zinc; par M. Raoul VARET.

I. *Iodocyanure de mercure et de lithium.* — Dans une solution saturée de cyanure de mercure maintenue à une température de 50 à 60°, on verse une solution concentrée d'iodure de lithium (15 gr. de LiI pour 25 gr. de $HgCy^2$). Dans la liqueur ainsi obtenue, on dissout une nouvelle quantité de cyanure mercurique que l'on additionne comme précédemment d'iodure de lithium. Le liquide, évaporé doucement jusqu'à consistance sirupeuse, puis filtré encore chaud, laisse déposer par refroidissement de grandes lamelles nacrées répondant à la formule

$$HgCy^2.2LiCy.HgI^2.7H^2O.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg	44.22	44.54
Cy	11.80	11.58
Li	1.50	1.55

C'est un corps hygrométrique, très soluble dans l'eau. Chauffé à 100°, il perd 4 molécules d'eau et en retient 3 qu'il ne perd qu'en se décomposant.

	Trouvé.	Théorie.
Perte à 100°	8.79	8.01

L'iodocyanure, lorsqu'on le chauffe avec précaution, dégage de l'eau et se colore en jaune : il fournit en même temps un sublimé d'iodure mercurique. Si l'on élève la température, il y a fusion du sel, sublimation abondante d'iodure mercurique et de mercure, puis dégagement de cyanogène et formation, sur les parois du tube, de proto-iodure de mercure. Pendant toute la durée de la décomposition, il se dégage de la vapeur d'eau.

La formation d'iodure mercurique, bien avant la température à laquelle le sel triple est décomposé avec formation de mercure et de cyanogène, indique une régénération facile de HgI^2 et montre que l'on a un sel plus complexe que celui qui résulterait simplement de l'union de $HgCy^2$ avec LiI. D'autres faits viennent encore à l'appui de cette manière de voir.

Les acides dilués décomposent le corps $HgCy^2.2LiCy.HgI^2.7H^2O$ en iodure mercurique et acide cyanhydrique ; il reste dans la liqueur du cyanure de mercure et un sel de lithium correspondant à l'acide employé.

Quand on chauffe l'iodocyanure avec une solution de sulfate de

cuivre, il y a dégagement de cyanogène et formation d'un précipité qui est formé de Cu^2Cy^2 et de HgI^2, ce qui indique que tout le cyanogène n'est pas combiné au mercure. J'ai, en effet, montré précédemment que les cyanures alcalins sont décomposés par les sels oxygénés de cuivre, tandis que le cyanure de mercure n'est pas attaqué dans les mêmes conditions.

II. *Bromocyanure de mercure et de lithium.* — On projette du bromure de lithium, par petite quantité, dans une solution saturée de cyanure de mercure et maintenue à une température de 80°. On ajoute ainsi 15 grammes de LiBr pour 25 grammes de $HgCy^2$. La liqueur, filtrée et évaporée doucement au bain-marie, laisse déposer des cristaux répondant à la formule

$$2HgCy^2.2LiBr.7H^2O.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg	49.40	49.75
Cy	12.80	12.93
Li	1.65	1.74

C'est un corps hygroscopique, très soluble dans l'eau. Chauffé à 100°, il perd 4,5 molécules d'eau ; il retient $2,5H^2O$ qu'il ne perd qu'en se décomposant.

	Trouvé.	Théorie.
Perte à 100°	10.40	10.07

J'ai fait quelques essais afin de rechercher si, comme pour le sel précédent, il convenait d'envisager le bromocyanure comme un sel triple, résultant de l'union de $HgCy^2.2LiCy$ avec $HgBr^2$. Ce sel, étant chauffé doucement, fond dans son eau de cristallisation, se colore en jaune et dégage de la vapeur d'eau ; il ne fournit pas d'abord de sublimé de bromure mercurique ; mais si l'on chauffe plus fort, le sel noircit et dégage de la vapeur d'eau, du mercure et du cyanogène, et il se sublime du bromure mercureux. On voit que la décomposition pyrogénée de ce corps est bien différente de celle de l'iodocyanure.

Quand on chauffe le bromocyanure de mercure et de lithium avec une solution de sulfate de cuivre, il n'y a pas dégagement de cyanogène ni formation d'aucun précipité, ce qui montre que tout le cyanogène est combiné au mercure. C'est donc un sel double résultant de l'union de $HgCy^2$ avec LiBr.

III. *Chlorocyanure de mercure et de lithium.* — On obtient ce corps en évaporant une solution de cyanure de mercure que l'on a additionné d'un excès de chlorure de lithium.

Il est difficile de fixer avec certitude sa composition, car, pendant qu'on le dessèche entre des doubles de papier, il absorbe l'humidité de l'air, et il est alors décomposé en cyanure de mercure et en chlorure de lithium : ce dernier est absorbé en même temps que l'eau par le papier.

IV. *Iodocyanures de mercure et de cadmium.* — A. Dans une solution concentrée d'iodure de cadmium maintenue à l'ébullition, on projette du cyanure de mercure finement pulvérisé (25 gr. de $HgCy^2$ pour 40 gr. de CdI^2). La liqueur filtrée et abandonnée sur l'acide sulfurique laisse déposer de fines lamelles transparentes répondant à la formule

$$HgCy^2.CdCy^2.HgI^2.8H^2O.$$

B. En faisant évaporer une solution contenant 25 grammes de $HgCy^2$ pour 30 grammes de CdI^2, j'ai obtenu des lamelles répondant à la formule

$$HgCy^2.CdCy^2.HgI^2.7H^2O.$$

Voici les analyses de ces corps :

	$HgCy^2.CdCy^2.HgI^2.8H^2O.$		$HgCy^2.CdCy^2.HgI^2.7H^2O.$	
	Trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	39.24	39.44	39.92	40.16
Cy.....	10.20	10.25	10.35	10.44
Cd.....	11.10	11.04	11.30	11.24
I.....	»	»	»	25.50
H^2O.....	14.69	14.20	12.80	12.67

Ce sont des corps très altérables à l'air, très solubles dans l'eau. Ils se déshydratent complètement, en se décomposant, quand on les chauffe à 100°. Il y a mise en liberté d'iodure mercurique. Le corps B est beaucoup plus altérable que le corps A ; au contact de l'air ou même de son eau-mère, il se décompose avec mise en liberté de HgI^2.

L'action de la chaleur sur ces composés et celle du sulfate de cuivre montrent que ce sont des sels complexes du même ordre que l'iodocyanure de mercure et de lithium.

V. *Bromocyanures de mercure et de cadmium.* — A. On projette du bromure de cadmium, par petite quantité, dans une solution saturée de cyanure de mercure et maintenue à l'ébullition. On ajoute ainsi 18 grammes de $CdBr^2$ pour 25 grammes de $HgCy^2$. La liqueur, filtrée et évaporée doucement au bain-marie, laisse déposer par refroidissement de fines aiguilles répondant à la formule

$$2HgCy^2.CdBr^2.1,5H^2O.$$

B. Quand on évapore doucement au bain-marie une solution contenant 25 grammes de cyanure de mercure pour 30 grammes de bromure de cadmium, on obtient de petits cristaux grenus, très durs, répondant à la formule

$$HgCy^2.CdBr^2.3H^2O.$$

Voici les analyses de ces corps :

	$2HgCy^2.CdBr^2.4,5H^2O.$		$HgCy^2.CdBr^2.3H^2O.$	
	Trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.
Hg	46.82	46.67	34.78	34.60
Cd	13.16	13.06	19.21	19.37
Cy	12.18	12.13	8.22	8.10
Br	18.48	18.66	27.60	27.68
H^2O	9.43	9.45	9.35	9.34

Ce sont des corps peu altérables à l'air, solubles dans l'eau et dans l'ammoniaque. Ils se déshydratent complètement à 100°.

L'action de la chaleur sur ces corps montre que ce ne sont pas des sels du même ordre que les iodocyanures.

VI. *Chlorocyanure de mercure et de cadmium.* — Dans une solution saturée de cyanure de mercure maintenue à une température de 80°, on verse goutte à goutte une solution concentrée de chlorure de cadmium (20 gr. de $CdCl^2$ pour 25 gr. de $HgCy^2$). Il y a formation d'un précipité blanc que l'on redissout en ajoutant de l'eau chaude à la liqueur. Le liquide, évaporé doucement au bain-marie, laisse déposer par refroidissement de petits cristaux grenus répondant à la formule

$$HgCy^2.CdCl^2.2H^2O.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg	42.09	42.46
Cd	23.78	23.77
Cy	11.39	11.04
Cl	15.33	15.07
H^2O	7.88	7.64

C'est un corps soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, décomposable par les acides faibles. Il se déshydrate complètement à 110°.

VII. *Bromocyanure de mercure et de zinc.* — Dans une solution bouillante et saturée de cyanure de mercure, on verse goutte à goutte une solution concentrée de bromure de zinc (11gr,5 de $ZnBr^2$ pour 25 gr. de $HgCy^2$). A chaque addition de $ZnBr^2$, il y a

formation d'un précipité blanc de cyanure de zinc ; on agite pour le faire disparaître, mais on n'y réussit qu'incomplètement. On filtre pour séparer le $ZnCy^2$ non dissous. Par refroidissement, la liqueur laisse déposer des cristaux blancs, assez semblables au bromure mercurique comme aspect. Ces cristaux répondent à la formule

$$HgCy^2.ZnCy^2.HgBr^2.8H^2O.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg	45.62	45.81
Zn	7.20	7.44
Cy	11.65	11.93
Br	18.26	18.32
H^2O	16.19	16.49

C'est un corps peu altérable à l'air, soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque ; il se déshydrate complètement quand on le chauffe à 110° ou quand on le laisse dans le vide sec pendant plusieurs jours.

Ce corps est une combinaison de cyanure double de mercure et de zinc avec le bromure de mercure, et non une combinaison de cyanure de mercure avec le bromure de zinc. En effet, si à sa solution aqueuse on ajoute de l'iodure de potassium, il se fait d'abord un précipité de cyanure de zinc, puis il y a précipitation d'iodure mercurique, qu'un excès de IK redissout. La réaction suivante a eu lieu :

$$ZnCy^2.HgCy^2.HgBr^2 + 2IK = ZnCy^2 + HgCy^2HgBr^2I^2K^2,$$

$$2(HgCy^2.HgBr^2.2IK) = HgCy^2.2KCy.HgI^2 + HgI + KBr.$$

Si la seconde hypothèse était exacte, on aurait

$$2HgCy^2ZnBr^2 + 2IK = HgCy^2.2KCy.HgI^2 + ZnBr^2,$$

ce qui n'est pas vérifié par l'expérience. On ne peut admettre que, sous l'influence de IK, il se soit produit une réaction inverse de celle qui a donné naissance au corps $HgCy^2.HgBr^2.ZnCy^2.8H^2O$, car l'iodure de potassium se combine au cyanure de mercure pour donner le sel triple $HgCy^2.2KCy.HgI^2$, dont la chaleur de formation est de $5^{cal},3$, tandis qu'il ne se combine pas avec le cyanure de zinc.

VIII. — Poggiale, en faisant agir le chlorure de zinc sur le cyanure de mercure, a obtenu de fines aiguilles répondant à la formule $HgCy^2.ZnCy^2.HgCl^2.6H^2O$. J'ai préparé ce corps en faisant

agir le cyanure de zinc sur le bichlorure de mercure. Dans ces deux réactions, on obtient aussi de grosses tables prismatiques répondant à la formule

$$HgCy^2.ZnCy^2.HgCl^2.7H^2O.$$

Voici les analyses de ces composés :

	$HgCy^2.ZnCy^2.HgCl^2.6H^2O$.		$HgCy^2.ZnCy^2.HgCl^2.7H^2O$.	
	Trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.
Hg..... ...	52.95	53.19	52.26	52.21
Zn	8.67	8.64	8.36	8.48
Cl.....	9.38	9.44	9.20	9.26
Cy	6.19	6.41	13.45	13.57
H^2O...	»	14.84	16.72	16.44

Ce sont des corps efflorescents, très solubles dans l'eau ; ils se déshydratent complètement à 100°.

Si dans une solution ammoniacale de chlorocyanure de mercure et de zinc on plonge une lame de cuivre, elle se recouvre immédiatement de mercure, la liqueur bleuit et, au bout de quelques jours, il se dépose des aiguilles bleues, transparentes, prismatiques. Ces aiguilles contiennent trois métaux : Zn, Cu, Hg. Le déplacement incomplet du mercure par le cuivre est dû à la formation d'un sel complexe. En effet, quand on plonge une lame de cuivre dans une solution ammoniacale de cyanure de mercure, il y a déplacement total du mercure. Le non-déplacement que j'avais observé précédemment (*C. R.*, 1888) était dû à ce que j'avais employé une solution d'ammoniaque trop faible pour dissoudre le cyanure de cuivre formé.

N° 4. — Sur les causes de l'altérabilité que présentent un grand nombre de composés organiques sous l'action simultanée de l'air et de la lumière; par **M. André BIDET.**

La coloration de certaines matières organiques sous l'influence de la lumière est un fait d'observation courante. Tout le monde sait, par exemple, que beaucoup de produits exposés dans les collections présentent au bout d'un temps plus ou moins long une coloration très manifeste sur la face du flacon tournée vers la lumière, tandis que le même produit n'a subi que peu ou point d'altération sur la face opposée ; d'où l'emploi bien connu des flacons colorés pour conserver ces substances.

Les produits artificiels, et entre autres les nombreux dérivés obtenus en partant des carbures extraits du goudron de houille,

ne sont pas seuls à jouir de cette propriété; certains corps naturels possèdent également la faculté de se teindre sous l'influence des rayons lumineux; telles l'orcine, l'essence d'amandes amères et la plupart des autres essences.

On pouvait dès lors se demander si cette altération résultait d'une propriété inhérente à la matière organique, ou bien si elle était due à la présence de corps étrangers.

Cette question m'intéressant à divers titres, mon attention fut attirée un jour par un fait que j'observai et qui devint le point de départ du présent travail.

Ayant dirigé plusieurs préparations de phénol synthétique au moyen de la benzine débarrassée de thiophène suivant le traitement indiqué par V. Meyer, je remarquai que le produit obtenu dans chacune de ces préparations avait une odeur différente de celle que l'on connaît au phénol ordinaire.

Ce phénol synthétique ayant alors été exposé à la lumière à côté d'un échantillon de phénol neige du commerce, je vis qu'au bout de quelque temps le premier se colorait à peine, tandis que le second prenait la couleur rouge caractéristique.

Il m'était donc permis de supposer que la différence observée dans l'odeur et la couleur des deux échantillons provenait de la nature différente du phénol synthétique et du phénol commercial, et que ce dernier pouvait contenir certaines matières étrangères qui étaient enlevées par le lavage à l'acide sulfurique.

Pour vérifier si cette observation isolée pouvait prendre un caractère de généralité, j'entrepris de préparer quelques corps de fonctions chimiques différentes pris dans les divers groupes de la série aromatique, et je commençai par l'étude de la nitrobenzine.

On sait que la nitrobenzine préparée avec de la benzine cristallisable présente toujours, même après plusieurs distillations, une couleur légèrement jaunâtre qui, sous l'influence de la lumière, devient de plus en plus foncée.

Les résultats sont tout différents si l'on emploie de la nitrobenzine à laquelle on a fait subir le traitement sulfurique. En effet, dès la première distillation, la nitrobenzine obtenue ne possède qu'une légère teinte jaune verdâtre ne se modifiant plus sous l'influence de la lumière. Mais, fait à noter, l'addition d'un cristal de nitrothiophène redonne à la nitrobenzine purifiée les propriétés de la nitrobenzine ordinaire.

En vue de préparer un produit inaltérable à la lumière, la ben-

zine mononitrée ordinaire peut être soumise à différents modes de purification. Par exemple :

On introduit dans l'une des branches d'un tube de Faraday, que l'on maintient à la température ambiante, quelques centimètres cubes de nitrobenzine, tandis que l'autre branche est chauffée à une température d'environ 100°.

Peu à peu au sommet de la courbure se forment des gouttelettes qui se rassemblent en un liquide incolore qui ne varie plus, le composé altérable restant très probablement dans la portion non distillée.

Ou bien on soumet le même produit à des cristallisations répétées; la matière colorante s'accumule dans les eaux-mères, tandis que les cristaux de nitrobenzine, devenant de plus en plus blancs, donnent un liquide à peu près incolore.

Enfin on peut dissoudre la nitrobenzine impure dans l'acide sulfurique et chauffer légèrement. La solution devient rouge (fait que l'on n'observe pas si le corps est pur). On précipite par l'eau, la nitrobenzine se sépare à peine colorée, alors que le liquide aqueux conserve une teinte jaune virant à l'orangé par les alcalis. En répétant plusieurs fois ce traitement sur le même produit, on obtient une nitrobenzine de moins en moins colorée, et même dépourvue de toute couleur, vue à travers un flacon à faces parallèles ou bien aux lumières artificielles et ne présentant par réflexion à la lumière du jour qu'une nuance verdâtre peu marquée.

La nitrobenzine ainsi purifiée distille incolore et entièrement sans décomposition.

Le toluène, privé de thiotolène par les mêmes procédés qui servent à la purification de la benzine, fournit des dérivés nitrés ayant, au point de vue de la stabilité et de la couleur, des propriétés identiques à celles de la nitrobenzine pure.

Remarquons que tous ces corps nitrés purifiés ont une odeur plus agréable que les produits ordinaires.

Les résultats qui viennent d'être signalés au sujet des dérivés nitrés se retrouvent pour des corps de fonction différente. Par exemple, du phénol, préparé au moyen d'un acide sulfoné provenant de benzine lavée à l'acide sulfurique, peut s'obtenir sous forme de belles aiguilles absolument incolores, ne prenant plus de teinte jaune ou rouge même après deux ans d'exposition en pleine lumière.

Le phénol du commerce peut également subir la purification suivante : on prend un tube de verre de 50 centimètres de longueur sur 5 centimètres de diamètre, fermé par un bout, dans le-

quel on introduit quelques grammes de la matière. Ce tube est chauffé avec précaution sur un petit bain de sable. Bientôt des aiguilles de phénol sublimé se forment dans la partie froide du tube.

Il est important de surveiller l'expérience et de faire en sorte que la portion sublimée ne touche par aucun point à la masse située au fond du tube. Sans cela les cristaux sublimés ne tarderaient pas à absorber par capillarité une partie de la portion fondue et colorée.

A propos de la sublimation du phénol, j'ai vu que ce mode de purification donnait des résultats plus rapides si on avait le soin d'opérer en présence d'oxyde de mercure, qui fixe les composés sulfurés.

Ce fait a été depuis confirmé par M. Monnet, qui, au congrès de Limoges, a annoncé avoir obtenu un produit pur en distillant le phénol ordinaire sur de l'oxyde de plomb.

Les soins à prendre pour arriver à des corps suffisamment purifiés sont très minutieux et leur observation conduit à des faits du genre de celui-ci :

Un échantillon de phénol bien sublimé, resté incolore pendant six mois sous l'influence de la lumière, fut étalé sur une feuille de papier dans le laboratoire. Au bout de quelques instants, je remarquai que les aiguilles brillantes s'étaient ternies légèrement; ce changement me suggéra de suite l'idée d'exposer à nouveau le même produit à l'action des rayons lumineux.

Quelques jours après, la teinte rouge apparut, et l'explication en fut donnée par ce fait qu'au moment du transvasement il se faisait dans le même local une préparation de nitrothiophène.

Les dérivés nitrés purifiés peuvent subir la réduction, et les amines formées ne prennent plus, au contact de la lumière, la teinte brun foncé que présentent toujours les produits ordinaires, après quelque temps d'exposition. On constate simplement que ces amines purifiées, incolores après distillation, acquièrent bientôt une teinte légère, qui désormais reste invariable au contact des rayons lumineux.

Cette faible couleur est due très probablement à des traces de matières étrangères qu'une purification poussée plus à fond eût certainement enlevées.

Il est donc important, pour avoir des résultats satisfaisants, de prolonger suffisamment le lavage des carbures à l'acide sulfurique et de ne pas se contenter d'arrêter l'opération au moment où l'isatine ne donne plus de réaction.

Ces faits constatés et contrôlés pendant deux mois me permirent de les communiquer à la Société chimique, dans la séance du 14 décembre 1888.

Poursuivant mes recherches dans cet ordre d'idées, j'ai soumis à des purifications convenables, et variant d'une substance à l'autre, d'autres composés aromatiques qui depuis longtemps sont envisagés comme se colorant sous l'influence simultanée de l'air et de la lumière.

J'ai l'honneur de présenter à la Société divers échantillons de ces produits qui ont été soumis pendant plusieurs mois à l'action de l'air et du soleil et qui sont restés incolores tandis que les soi-disants produits purs se coloraient dans les mêmes conditions.

Ces échantillons comprennent divers sels d'aniline (chlorhydrate, sulfate, azotate), toluidine, résorcine, chlorure de benzyle, aldéhyde benzoïque, acide nitrocinnamique, naphtol, naphtylamine, quinoléine et ses sels.

L'aniline, obtenue en partant de la benzine purifiée à l'acide sulfurique, a servi à préparer différents sels (sulfate, azotate, chlorhydrate) parfaitement blancs et restés tels après une exposition d'une année à la lumière. Mais la purification du carbure, étant très longue, ne permet d'obtenir que des quantités relativement faibles des produits dérivés.

Les résultats sont identiques et beaucoup plus rapides si on soumet les produits ordinaires de laboratoire à des cristallisations convenablement dirigées, en évitant surtout dans les cristaux la présence des eaux-mères, où toujours s'accumule la substance altérable.

Il est bon également, pour diminuer le nombre des opérations, de choisir des sels qui cristallisent anhydres, ou bien des composés peu solubles se précipitant déjà au sein d'une liqueur chaude. Le sulfate d'aniline par exemple, étant dans ce cas, sa purification est beaucoup plus rapide que celle du chlorhydrate ou de l'azotate, qui, eux, au contraire, exigent des cristallisations répétées.

Je ferai remarquer que les sels d'aniline obtenus avec de l'aniline pure ne présentent plus, soit à l'état cristallisé, soit lorsqu'on évapore leurs solutions, cette odeur caractéristique que l'on perçoit si facilement quand on travaille sur les produits ordinaires.

La résorcine, soumise à des sublimations, pour ainsi dire fractionnées, a donné finalement des aiguilles devenues insensibles à la lumière, résultat comparable à celui que le phénol a fourni.

Le chlorure de benzyle, préparé à l'aide d'un toluène purifié

par l'acide sulfurique, nous a donné un produit incolore qui, exposé à la lumière depuis un an, est resté tel, et présente cette particularité d'offrir une odeur moins piquante que le chlorure de benzyle ordinaire.

Comme dérivé de ce produit, a été préparée l'aldéhyde benzoïque, qui a présenté les mêmes caractères d'inaltérabilité.

Un produit semblable s'obtient plus facilement en partant de l'aldéhyde benzoïque artificielle du commerce, la dissolvant dans l'acide sulfurique, précipitant par l'eau, distillant dans un courant de vapeur d'eau et répétant ce traitement plusieurs fois.

L'essence d'amandes amères naturelle de provenance authentique, conservée dans l'obscurité depuis une dizaine d'années et restée presque incolore, a pris rapidement une teinte jaune foncé, après exposition de quelques jours au soleil.

Si on fait subir à cette dernière le traitement indiqué ci-dessus pour l'essence artificielle, elle présentera alors les caractères de non-coloration.

L'aldéhyde benzoïque inaltérable, servant de matière première à la préparation de l'acide cinnamique et de ses dérivés nitrés, ceux-ci demeurent parfaitement blancs alors que l'acide nitro-cinnamique est fort sensible à l'action du soleil.

Observons que l'acide cinnamique extrait du styrax, par conséquent d'un produit naturel, fournit des dérivés nitrés rougissant très rapidement à l'air; mais, si on leur fait subir un certain nombre de cristallisations dans l'alcool, on parvient à obtenir des composés inaltérables.

On pourrait donc conclure que les produits aromatiques extraits des plantes, lorsqu'ils ont subi des purifications suffisantes, perdent le pouvoir de se colorer et de s'altérer.

Dans la série de la naphtaline nous avons préparé des échantillons de naphtols qui ont subi sans altération le contact de la lumière et ne possèdent plus d'odeur.

D'un autre côté, en faisant subir un grand nombre de cristallisations au chlorhydrate de naphtylamine commercial, d'où la base est ensuite isolée, ou bien en sublimant la naphtylamine elle-même, avec toutes les précautions indiquées à propos du phénol, la naphtylamine se présentera sous forme de lamelles très brillantes, ne prenant plus à la longue de coloration violette appréciable.

Signalons, en passant, que ce corps n'a plus l'odeur si désagréable du produit ordinaire.

La quinoléine synthétique (méthode de Skraup), aussi bien que

la quinoléine naturelle (provenant d'alcaloïdes), après un traitement approprié, a donné un produit qui est resté incolore au contact de l'air et de la lumière.

Ce traitement consiste à faire cristalliser plusieurs fois un sel de quinoléine, et de préférence le tartrate.

Lorsque les cristaux de ce dernier sel ne se colorent plus à la lumière, on peut en retirer de la quilonéine qui restera inaltérable.

Cette propriété de ne plus se colorer est bien en raison de la pureté des produits sur lesquels on opère. En effet, si à chaque cristallisation de tartrate on prélève un échantillon dont on isole la base, on pourra former une série de liquides dont la teinte brune ira en décroissant.

Tous ces composés aromatiques dont je viens de donner la description peuvent former les trois séries d'échantillons suivantes que je présente à la Société chimique. Une première se compose de produits commerciaux considérés comme purs, conservés dans l'obscurité, et restés incolores. Dans la seconde série ces mêmes produits, exposés à la lumière directe du soleil, ont pris des colorations plus ou moins foncées caractéristiques.

Enfin la troisième série est formée des produits purifiés ayant subi l'épreuve de la lumière et restés incolores.

Ces faits établissent que la faculté de se colorer sous l'influence simultanée de l'air et de la lumière n'est pas une propriété inhérente au composé organique ; l'intervention de certaines matières étrangères, même en proportions infinitésimales, est nécessaire et suffit à la production du phénomène.

Mais quelle est la nature de ces matières étrangères ?

Ayant remarqué que les carbures aromatiques, après la purification indiquée en vue de les débarrasser des composés thiophéniques ou de corps analogues, donnaient des produits dérivés inaltérables à la lumière, je fus conduit à étudier plus spécialement l'action des rayons lumineux sur les composés du thiophène.

Or, comme l'addition d'un cristal de nitrothiophène à de la nitrobenzine demeurée incolore lui redonne les propriétés de la nitrobenzine ordinaire, j'ai commencé l'étude des dérivés nitrés du thiophène au point de vue spécial de l'action de la lumière.

Ayant préparé du nitrothiophène par la méthode de V. Meyer, j'ai bien obtenu un corps ayant toutes les propriétés décrites, entre autres celle de se colorer rapidement sous l'influence de la lumière.

Un échantillon de nitrothiophène, placé dans l'obscurité, a con-

servé sa teinte primitive jaune pâle. Un autre échantillon, introduit aussitôt après la préparation dans un tube privé d'air, mais exposé aux rayons du soleil, n'a pas subi d'altération. Ces premiers faits confirment donc les résultats admis depuis longtemps, c'est-à-dire la nécessité de l'action simultanée de l'air et de la lumière. De plus, ayant soumis le mononitrothiophène à des sublimations ménagées et répétées, le produit initial s'est scindé en deux corps, l'un liquide à la température ordinaire, et l'autre solide.

Or, le corps sublimé n'est pas influencé par la lumière, tandis que le liquide se colore instantanément.

Ces faits d'expérience nous permettent de supposer que l'on se trouve peut-être en présence d'un cas d'isomérie, et alors le phénomène de l'altération serait lié à la position du soufre, par exemple, dans un composé thiophénique.

Ou bien la sublimation, quoique faite avec une extrême précaution, décomposerait le nitrothiophène en deux produits possédant les propriétés indiquées ci-dessus.

Ou enfin, dans le corps liquide viendrait s'accumuler une substance initiale inconnue, qui jouerait un rôle prépondérant dans ces divers phénomènes de coloration.

N° 5. — Sur la présence du furfurol dans les eaux-de-vie et dans les flegmes industriels; par M. L. LINDET.

On sait aujourd'hui combien sont nombreux et variés les produits qu'engendre la levure, végétant dans un milieu sucré. M. Pasteur est le premier qui ait constaté parmi ces produits, à côté de l'alcool et de l'acide carbonique, la présence de la glycérine et de l'acide succinique; M. Béchamp d'un côté, M. Duclaux de l'autre, ont montré que l'acide acétique se rencontrait d'une façon nécessaire dans tous les liquides fermentés; MM. Morin et Claudon, en faisant agir de la levure pure sur du sucre, ont vu se former les alcools propylique, isobutylique, amylique, le glycol isobutylénique, et moi-même j'ai fait voir que tous les produits distillés renfermaient des bases. Il m'a semblé intéressant de rechercher si le furfurol, ainsi que le prétendent certains auteurs, est répandu dans tous les liquides alcooliques, et, dans ce cas, d'examiner si sa présence peut être attribuée soit à la fermentation même, soit à une cause étrangère.

C'est à cette dernière conclusion que je suis parvenu; le furfurol n'existe pas dans tous les alcools que fournit l'industrie, et chaque fois qu'on le rencontre on peut en expliquer la production par

une cause accidentelle qui relève de ce fait qu'à un moment donné le moût s'est trouvé dans les conditions normales de la préparation du furfurol.

Pour rechercher le furfurol, il suffit d'ajouter à l'alcool que l'on veut examiner de l'acide acétique et de l'aniline. L'acétate de furfurodianiline se forme avec sa coloration rouge, dont l'intensité permet d'en reconnaître la proportion d'une façon assez précise. En comparant cette intensité avec celle que fournit le même réactif, versé dans les mêmes proportions et au même moment et dans des liqueurs titrées de furfurol pur, on parvient aisément à faire ce dosage. Les auteurs sont d'accord sur la valeur du procédé, qui a été d'ailleurs contrôlé dernièrement par M. Möhler.

En appliquant cette réaction à un certain nombre d'eaux-de-vie et de flegmes industriels, j'ai obtenu les chiffres suivants:

	Furfurol par litre d'alcool à 100°.
	cc
Eau-de-vie (Charentes)	0,200
Eau-de-vie de marcs (Bourgogne)	0,400
— (Bourgogne)	0,100
— (Italie)	0,100
Kirsch (Vosges)	0,020
— (Alsace)	0,130
Eau-de-vie de cidre (Seine-Inférieure)	0,030
Flegme de grains par les acides (Seine-Inférieure)	0,060
— — (Seine-Inférieure)	0,100
— — (Nord)	0,100
Flegme de grains par le malt (Seine)	0,010
Flegme de mélasse (Pas-de-Calais)	0,040
— (Aisne)	0,040
— (Nord)	0,050
— (Somme)	0,050
Flegme de betterave, quatre échantillons (Seine-et-Oise, Seine-et-Marne, Oise)	0,900
Flegme de topinambours (Aisne)	0,000
Flegme de pommes de terre (Oise)	0,000

Ainsi qu'il a été dit plus haut, il est facile d'expliquer les résultats inscrits à ce tableau, quand on songe que le furfurol se produit, soit par la torréfaction des matières cellulosiques, soit par l'action de l'acide sulfurique sur les débris ligneux des grains.

Les eaux-de-vie de vins, de cidres, de marcs, les kirschs contiennent du furfurol; tous ces liquides ont été distillés à feu nu, et c'est sur le fond de l'alambic que se sont torréfiés les marcs, les

pulpes, les lies, les globules de levure que les liquides tenaient en suspension. Plus le chauffage a été brutal, plus l'alcool contient de furfurol. Le kirsch d'Alsace contient du furfurol. Le kirsch des Vosges, dont je possédais un échantillon, avait été distillé dans un alambic au fond duquel on avait eu soin, pour éviter que les pulpes de merises ne s'y attachent, de disposer un lit de paille. Le kirsch d'Alsace avait été au contraire distillé sans cette précaution.

Les flegmes de betteraves, de topinambours, de pommes de terre, ne donnent aucune coloration par l'acétate d'aniline, et ne renferment pas trace de furfurol. Ils ont été distillés à la vapeur, et dans ces conditions aucune torréfaction ne peut se produire.

Les flegmes de grains que l'on a saccharifiés au moyen des acides sont riches en furfurol. Ils ont été, il est vrai, distillés également à la vapeur; mais, pendant la saccharification, les enveloppes du maïs se sont trouvées en contact avec l'acide sulfurique ou chlorhydrique. J'ai moi-même saccharifié du maïs dans les conditions industrielles, et j'ai pu constater dans le moût, avant la fermentation même, une quantité de furfurol bien suffisante pour en expliquer la présence dans le liquide distillé. De l'amidon pur de maïs, saccharifié dans les mêmes conditions, ne donne que des traces de furfurol. Dans certaines distilleries, au moment de la mouture du grain, on sépare autant que possible les sons dont le grain est recouvert, et l'on obtient de ce fait un alcool plus pur, et plus facile par conséquent à rectifier.

Un moût obtenu par la saccharification au moyen de la diastase du malt donne à la distillation un alcool exempt de furfurol, ainsi que je m'en suis assuré en distillant de la bière. Dans le flegme de grains saccharifiés au malt, j'ai trouvé cependant une petite quantité de furfurol, et j'ai dû supposer, pour expliquer ce fait, que l'acide lactique, qu'on laisse librement se développer avant la fermentation alcoolique, de façon à acidifier le moût, a réagi sur les enveloppes des grains au moment de la distillation.

Le furfurol que l'on rencontre dans les flegmes de mélasses a une origine dont rendent compte les faits qui viennent d'être rapportés. Il est d'usage, en effet, d'ensemencer les mélasses avec un levain constitué par un moût de grain en pleine fermentation. Or ce moût de grain est obtenu en saccharifiant du maïs par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Une mélasse fermentée sans l'intermédiaire de ce pied de cuves de grains donne à la distillation un alcool qui n'est en aucune façon coloré par l'acétate d'aniline.

De ces observations, il convient de conclure que le furfurol n'est pas un produit normal de la décomposition du sucre et doit être rayé de l'équation de la fermentation alcoolique.

On peut remarquer également que le furfurol, auquel on a attribué une grosse part dans les propriétés nocives des alcools d'industrie, se rencontre plutôt dans les eaux-de-vie, qui sont destinées à être bues en nature, que dans les flegmes industriels, qui subissent toujours la rectification et qui sont ainsi débarrassés des produits lourds, et notamment du furfurol.

N° 6. — Remarque sur les procédés de préparation des éthers β-cétoniques; par **M. J. HAMONET.**

M. Bouveault, dans le *Bulletin de la Société chimique* du 20 novembre 1890, page 638, dit que la méthode de préparation des éthers β-cétoniques indiquée par moi (1) ne permet d'obtenir que les éthers rentrant dans la formule générale

$$R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{R'}{|}}{CH}\text{-}COOR''.$$

Je crois devoir faire remarquer que si l'on traite ces éthers d'abord par le sodium, ensuite par un iodure alcoolique, ou même un chlorure d'acide, on peut obtenir un corps répondant à la formule

$$R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}\overset{\overset{R''}{|}}{\underset{\underset{R'}{|}}{C}}\text{-}COOR'''.$$

C'est ce que j'ai indiqué en quelques mots dans le travail précité page 340. On voit que le procédé de M. Bouveault et le mien sont aussi généraux l'un que l'autre.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 2, p. 334.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Formation catalytique d'ammoniaque aux dépens des nitrates; O. LOEW (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 675). — Cette réduction a lieu dans l'organisme des plantes, au contact du protoplasma; l'expérience réussit très bien en cultivant des schizomycètes (bactéries de la putréfaction) en présence de nitrate de potasse; celui-ci, au bout de quelques jours, est ramené à l'état de nitrite, puis d'ammoniaque; si l'on ajoute à la culture un peu d'alcool, on trouve que celui-ci, même à l'abri de l'air, est passé à l'état d'acétates de potassium ou d'ammonium.

Des phénomènes semblables s'observent lorsqu'on remplace le protoplasma des cellules vivantes par du noir de platine très actif chargé d'oxygène, préparé suivant les indications de l'auteur (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 289; 3e série, t. **4**). Un mélange de dextrose pure (5 gr.), de nitre (0gr,5), dissous dans 100 centimètres cubes d'eau et chauffé pendant six heures vers 65° avec 50 grammes de noir de platine chargé d'oxygène, a fourni de notables quantités d'ammoniaque (45 0/0 du nitrate ont été réduits). On peut remplacer le glucose par d'autres matières organiques; la réaction a toujours lieu en présence du noir; mais si celui-ci fait défaut, la réduction des nitrates ne se fait pas, même lorsque la substance organique est fortement réductrice, comme l'aldéhyde méthylique. L. B.

Sur les tungstovanadates; C. FRIEDHEIM (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1505-1530). — Ce mémoire complète sur certains points un récent travail de M. A. Rosenheim (*Ueber Vanadinwolframsaure*, thèse Berlin, 1888; *Lieb. Ann. Ch.*, t. **251**, p. 197; *Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 85).

Action de l'acide vanadique sur le paratungstate de sodium. — Si l'on fait bouillir l'acide vanadique précipité avec une solution de paratungstate alcalin, on voit celui-ci se dissoudre avec une coloration jaune; si l'on évapore la solution, on recueille des cris-

taux orangés, dont la formule principale est, d'après Rosenheim, $8R^2O.16TuO^3.4V^2O^5.xH^2O$, dans laquelle $9H^2O$ sont plus fortement retenues que les autres molécules. Les eaux-mères, colorées en rouge grenat, renferment un peu d'un autre sel que l'auteur a cherché à préparer. Pour cela, dans la préparation précédente, il a remplacé l'acide vanadique hydraté précipité par l'anhydride vanadique, obtenu par grillage du vanadate d'ammonium. Pour obvier à la réduction partielle du produit, l'anhydride brut était pulvérisé, humecté d'acide nitrique, calciné de nouveau, et cette opération répétée plusieurs fois.

Il obtient ainsi d'abord le sel $2Na^2O.4TuO^3.V^2O^5.14H^2O$, identique avec celui auquel Rosenheim attribue $14,5H^2O$.

Par l'étude des propriétés chimiques de ce sel comparées à celles des divers vanadates, tungstates, etc. (voir le mémoire original pour les détails de ces considérations), l'auteur arrive à cette conclusion que le sel de Rosenheim n'est pas un sel *complexe*, mais un sel *double* proprement dit, dans lequel subsistent les propriétés des composants :

$$6Na^2O.12TuO^3.3V^2O^5 = 5Na^2O.12TuO^3.Na^2O.3V^2O^5.$$

D'après cela, le sel doit pouvoir se former synthétiquement par la réaction mutuelle d'un tungstate et d'un vanadate de sodium convenablement choisis, notamment le paratungstate $5Na^2O.12TuO^3$ et le trivanadate $Na^2O.3V^2O^5$.

Ce dernier sel s'obtient sous forme de poudre jaune, anhydre, peu soluble, lorsque le métavanadate est traité par un excès d'acide acétique; si donc on fait bouillir ce sel avec une solution de paratungstate de sodium, molécule à molécule, on le voit bientôt se dissoudre en fournissant une liqueur jaune. Celle-ci, évaporée, cristallise jusqu'à la dernière goutte en donnant le sel de Rosenheim sans autres produits. Il n'est pas nécessaire de préparer le trivanadate de sodium à l'état de pureté. On peut remplacer 1 molécule de ce dernier sel par 1 molécule de carbonate de sodium jointe à 3 molécules d'anhydride vanadique. Le sel de Rosenheim se forme encore, sans autres produits, lorsqu'on opère sur un des mélanges suivants :

$$5TuO^4Na^2 + 7TuO^3 + CO^3Na^2 + 3V^2O^5 \quad \text{ou} \quad 6CO^3Na^2 + 12TuO^3 + 3V^2O^5.$$

Si maintenant on part d'une solution renfermant molécules égales de métatungstate et de métavanadate de sodium, sels tous deux incolores, on arrive à un résultat différent, quoique le mélange soit, comme composition pondérale, équivalent aux précédents. On voit la liqueur se colorer en jaunâtre, puis, à mesure

que l'ébullition se prolonge, en rouge foncé. Par évaporation dans le vide sec, on recueille de nombreux produits : d'abord un nouveau sel double d'une belle couleur rouge vif (voyez plus loin), puis du ditungstate en aiguilles d'un jaune très pâle, puis le sel de Rosenheim, enfin d'autres sels à déterminer.

Il reste à élucider la nature du sel qui colore en rouge les eaux-mères de la préparation du sel de Rosenheim; or, il doit se former dans cette préparation du métatungstate de sodium, sel très soluble et incolore; en outre, les eaux-mères renferment encore une certaine quantité de sel de Rosenheim. Il convient d'opérer comme il suit : les eaux-mères sont amenées à cristallisation partielle, afin d'éliminer le métatungstate qui reste en solution. Les cristaux sont redissous dans un excès d'eau, la liqueur additionnée d'une solution saturée à froid de chlorure de baryum, puis évaporée à froid dans le vide sec. Elle dépose d'abord du sel barytique de Rosenheim, puis un autre sel barytique plus abondant, cristallisé en octaèdres, d'apparence quadratique et doué d'une belle couleur rouge rubis. Ce dernier sel ressemble singulièrement, comme aspect, la couleur mise à part, au métatungstate de baryum; mais il s'en distingue tout à fait par ses propriétés chimiques et sa composition. C'est un sel double

$$3(BaO.4TuO^3),BaO.3V^2O^5.30H^2O,$$

la combinaison sodique correspondante est celle qui colore les eaux-mères du sel de Rosenheim. Nous pouvons, pour abréger, appeler ces sels *sels rouges*.

Le sel rouge de sodium prend encore naissance lorsqu'on fait bouillir une solution de sel de Rosenheim avec un excès de métatungstate de sodium (c'est cette réaction qui rend compte de sa production par voie de réaction secondaire), ou bien encore lorsqu'on évapore une solution de métatungstate de sodium additionné d'un excès d'acide acétique, en présence de sesquivanadate de sodium.

En résumé, on peut représenter comme il suit les deux réactions principales du paratungstate sur l'anhydride vanadique :

$$\underbrace{3(5Na^2O.12TuO^3)}_{\text{Paratungstate.}} + 6V^2O^5 = \underbrace{2(5Na^2O.12TuO^3,Na^2O.3V^2O^5)}_{\text{Sel de Rosenheim.}} + \underbrace{3(Na^2O.4TuO^3)}_{\text{Métatungstate.}}.$$

$$\underbrace{5Na^2O.12TuO^3,Na^2O.3V^2O^5}_{\text{Sel de Rosenheim.}} + \underbrace{3(Na^2O.4TuO^3)}_{\text{Métatungstate.}} = \underbrace{3(Na^2O.4TuO^3,Na^2O.3V^2O^5)}_{\text{Sel rouge.}} + \underbrace{5Na^2O.12TuO^3}_{\text{Paratungstate.}}.$$

Action de l'acide vanadique sur les paratungstates de potassium, d'ammonium ou de baryum. — Elle ressemble beaucoup à celle

qui est relative au sel de sodium; les différences proviennent seulement de la solubilité respective des sels en présence. Ainsi, si l'on met en suspension dans l'eau bouillante une molécule de paratungstate de potassium, sel très peu soluble, et un peu plus de 2 molécules d'anhydride vanadique, on voit la liqueur se colorer progressivement en jaune, en même temps que les réactifs entrent en dissolution. L'action terminée, si l'on filtre la liqueur et qu'on l'évapore dans le vide sec, on voit d'abord se déposer le sel de Rosenheim $2Na^2O.4TuO^3.V^2O^5.8H^2O$ (Rosenheim dit $8,25H^2O$); puis, par concentration ultérieure, on a des dépôts de sel rouge potassique en octaèdres, dont la composition correspond à celle du sel sodique, soit $4K^2O.12TuO^3.3V^2O^5.30H^2O$. Si l'on continue l'évaporation, on recueille principalement du métatungstate de potassium.

Avec les sels d'ammonium, on arrive à des résultats tout à fait semblables; seulement il peut y avoir perte d'ammoniaque pendant l'ébullition; le paratungstate se transforme alors en métatungstate : aussi le sel rouge se forme-t-il plus abondamment qu'avec les autres alcalis. De plus, étant ici moins soluble que le sel de Rosenheim, il se dépose avant lui. Le sel rouge cristallise en octaèdres de composition $4(AzH^4)^2O.12TuO^3.3V^2O^5.30H^2O$, isomorphes avec le sel potassique, tandis que le sel de Rosenheim est $2(AzH^4)^2O.4TuO^3.V^2O^5.3H^2O$.

Examinons maintenant les sels de baryum; on peut d'abord aisément les préparer par double décomposition, en traitant les sels de sodium par une quantité équivalente de chlorure de baryum. On recueille ainsi le sel barytique de Rosenheim en cristaux jaune clair $2BaO.4TuO^3.V^2O^5.13H^2O$. Quant au sel rouge, il correspond à ceux fournis par les alcalis $4BaO.12TuO^3.3V^2O^5 30H^2O$ (voyez plus haut). On peut aussi bien partir de même des sels de potassium.

On prépare aussi ces sels directement, en opérant comme pour les sels alcalins. Rosenheim, en procédant ainsi, a entrevu leur production. On fait bouillir de l'eau tenant en suspension du paratungstate de baryum bien exempt de soude et de l'anhydride vanadique, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore. On obtient ainsi, par évaporation de la liqueur rouge, d'abord du sel rouge, puis du sel de Rosenheim. On peut encore partir de 4 molécules de tungstate normal de baryum et de 1 molécule de métavanadate de baryum, en ajoutant une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour décomposer totalement les sels.

On peut encore préparer synthétiquement le sel barytique

de Rosenheim en faisant bouillir de l'eau tenant en suspension 1 molécule de carbonate de baryum, 3 molécules d'anhydride vanadique et 1 molécule de paratungstate de baryum (ou $2CO^3Ba + 6TuO^3 + V^2O^5$, ou encore d'autres mélanges équivalents). Lorsque le dégagement d'anhydride carbonique s'est calmé et que la liqueur a pris une nuance jaune, on peut accélérer la réaction en la terminant à 120° en tube scellé. On a ainsi une liqueur jaune qui cristallise jusqu'à la dernière goutte en fournissant du sel de Rosenheim pur.

Quant au sel rouge, on peut encore l'obtenir en mélangeant à froid un excès d'une solution concentrée de métatungstate de baryum avec une solution de vanadate acide de potassium, addition née d'acide acétique et laissant évaporer spontanément la liqueur.

Action de l'acide vanadique sur les tungstates normaux.—Une solution de tungstate neutre de sodium (1 mol.) étant bouillie avec de l'anhydride vanadique (1.5 mol.), on voit celui-ci se dissoudre en même temps que la liqueur se colore en orangé foncé. Par évaporation dans le vide sec, on recueille d'abord de beaux cristaux rouges de sesquivanadate de sodium $2Na^2O.3V^2O^5.15H^2O$, puis des croûtes formées d'éléments indéterminables et baignés dans une liqueur sirupeuse. Si l'on fait recristalliser plusieurs fois et qu'on essore finalement le sel sur des plaques poreuses, on recueille de petits cristaux orangé clair, d'apparence anorthique, du sel

$$2Na^2O.3TuO^3.2V^2O^5.20H^2O \quad \text{ou} \quad Na^2TuO^4.Na^2O.2V^2O^5.20H^2O.$$

Si l'on reprend la liqueur sirupeuse et qu'on l'additionne d'alcool absolu jusqu'à redissolution du précipité, on obtient, par évaporation, un autre hydrate du même sel à $6H^2O$.

L'auteur cherche à expliquer la formation de ce sel aux dépens des corps en présence ; bornons-nous à donner ici l'équation finale

$$6Na^2TuO^4 + 7V^2O^5 = 2(2Na^2O.3TuO^3.2V^2O^5) + 2Na^2O.3V^2O^5.$$

On peut encore obtenir synthétiquement le nouveau sel double par ébullition d'eau additionnée du mélange $2Na^2CO^3 + 3TuO^3 + 2V^2O^5$, ou de tout autre mélange équivalent.

De même, si l'on fait agir l'anhydride vanadique sur une solution bouillante de tungstate de potassium, on obtient d'abord, par évaporation, des cristaux indéterminables de sesquivanadate de potassium $2K^2O.3V^2O^5.7H^2O$; puis les eaux-mères refusent de cristalliser. Les éléments salins qu'elles renferment se trouvent dans une proportion correspondante à celles qui expriment la composition du sel double de sodium cité plus haut.

Action de l'acide tungstique sur les vanadates. — En procédant ainsi, on arrive à des résultats analogues aux précédents, à la condition que l'anhydride tungstique ne soit pas en notable excès. La liqueur se charge de sel de Rosenheim et de sel rouge; dans le cas des vanadates alcalino-terreux ou métalliques, on a en outre des tungstates insolubles.

Action des tungstates acides sur les métavanadates. — On a vu plus haut qu'elle engendre divers produits, parmi lesquels le sel de Rosenheim. Dans le cas des sels de sodium, on voit se déposer d'abord, par évaporation, un nouveau sel double rouge vif, très cristallisable, ayant pour formule

$5Na^2O.6TuO^3.3V^2O^5.36H^2O$ ou $3(Na^2O.2TuO^3).2Na^2O.3V^2O^5.36H^2O$.

Puis il se dépose du ditungstate de sodium en cristaux prismatiques incolores $Na^2O.2TuO^3.12H^2O$, que l'on décompose en tungstate et paratungstate ; enfin on a du sel de Rosenheim.

La solution du nouveau sel est totalement précipitée par les acides à l'état d'acide tungstique ; par le nitrate d'argent, volumineux précipité rouge, floconneux ; par le chlorure de baryum, précipité incomplet, d'abord floconneux, puis cristallin, de couleur jaune.

Le nouveau sel peut être obtenu de bien des manières ; on peut partir de $5Na^2CO^3 + 6TuO^3 + 3V^2O^5$, ou d'autres mélanges équivalents, ou bien encore du sel de Rosenheim avec un excès de métavanadate (il se fait en même temps du ditungstate). On peut partir encore du paratungstate et du métavanadate ; ou bien encore faire bouillir la solution du sel de Rosenheim avec de l'anhydride tungstique, ou de l'acide acétique, etc. Un autre procédé consiste à fondre le sel de Rosenheim, qui subit la décomposition suivante :

$$3(6Na^2O.12TuO^3.3V^2O^5) = 2(5Na^2O.6TuO^3.3V^2O^5) + 6(Na^2O.4TuO^3) + V^2O^5 + 2(Na^2O.V^2O^5.$$

Si l'on reprend par l'eau, l'anhydride vanadique et le métatungstate de sodium restent insolubles.

Essai de préparation du soi-disant acide tungstovanadique. — L'auteur n'a pu réussir, par l'action de l'acide sulfurique sur les sels doubles de baryum, à obtenir un produit défini. L. B.

Sur l'acide phosphovanadique et ses sels ; C. FRIEDHEIM et **M. SZAMATOLSKY** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1530). — Ces corps ont été déjà étudiés par Berzélius (*Lehrb.*, 5e éd., t. **3**, p. 1057; *Bull.*, 2e s., t. **46**, p. 57), par MM. Ditte (*C. R.*, t. **102**, p. 757 et 1010) et Gibbs (*Amer. Acad. Proc.*, t. **21**,

p. 50 ; *Amer. chem. Journ.*, t. 7, p. 209). Les auteurs, en vérifiant et coordonnant toutes ces recherches, sont conduits à diviser les composés phosphovanadiques en deux classes.

I. *Composés jaunes.* — Ces corps sont jaunes, grenus, mal cristallisés, peu solubles dans l'eau, qui les décompose du reste, décomposables par les acides ou les alcalis. Ils s'engendrent dans les réactions suivantes : acides phosphorique et vanadique ; phosphates et vanadates en présence d'une petite quantité d'un acide ; phosphates et acide vanadique ; vanadates et acide phosphorique en liqueur presque bouillante.

Le corps $P^2O^5.V^2O^5.2H^2O + 9H^2O$ s'obtient par la réaction de l'anhydride vanadique sur l'acide phosphorique sirupeux, en paillettes jaunes, solubles dans l'eau. La liqueur jaune, évaporée dans le vide, dépose de nouveau des cristaux, qu'on peut essorer sur des plaques de porcelaine et recueillir ainsi à l'état de pureté. Les auteurs n'ont pu réussir à obtenir les autres phosphates d'acide vanadique décrits par Ditte et Gibbs.

Le sel d'ammonium $(AzH^4)^2O.V^2O^5.P^2O^5.3H^2O$ s'obtient en masse cristalline jaune, lorsqu'on évapore une solution de vanadate d'ammonium avec un grand excès de phosphate d'ammonium, la liqueur étant acidulée par un peu d'acide nitrique. La solution de ce sel, traitée par un sel alcalino-terreux ou métallique, précipite un mélange de phosphates et de vanadates. Un autre sel $(AzH^4)^2O.2V^2O^5.P^2O^5.7H^2O$ se dépose en grains jaunes ou orangés d'une solution de vanadate d'ammonium, additionnée d'acide phosphorique. On obtient de même les deux sels potassiques correspondants : $K^2O.V^2O^5.P^2O^5.3H^2O$ et $K^2O.2V^2O^5.P^2O^5.7H^2O$; quant aux sels de sodium ou d'argent, on ne réussit pas à les préparer.

II. *Composés pourpres.* — Ces sels sont rouge foncé, très bien cristallisés, solubles dans l'eau et non décomposables par celle-ci ; ils prennent naissance lorsqu'on dissout l'acide vanadique dans les phosphates alcalins, ou lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique à des vanadates alcalins, en évitant de trop élever la température et employant de préférence des solutions concentrées. Les sels jaunes, traités par l'eau, sont partiellement décomposés avec formation de sels pourpres. Les sels pourpres alcalins sont de la forme $7R^2O \cdot 12V^2O^5.P^2O^5.26H^2O$; les sels potassique et ammonique sont bien cristallisés ; celui de sodium ne s'obtient que sous forme de masse vitreuse. Le sel d'ammonium décrit par Ditte et le prétendu acide phosphovanadique rouge de Gibbs sont identiques avec le sel pourpre d'ammonium préparé par les auteurs. Les

solutions de sels alcalino-terreux ou métalliques donnent dans celles des sels pourpres des précipités rouge brun, qui sont des mélanges ; les sels pourpres sont, du reste, décomposés par les acides ou par les alcalis.

La fin du mémoire est consacrée à la discussion d'hypothèses sur la constitution des phosphovanadates (voir la fin de la note suivante). L. B.

Sur l'acide arséniovanadique et ses sels ; C. FRIEDHEIM et **W. SCHMITZ-DUMONT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2600). — Des recherches ont été faites sur ce sujet par Berzélius (*Pogg. Ann.*, t. **22**, p. 1), par MM. Fernandez (Thèse, Halle, 1886), Ditte (*C. R.*, t. **102**, p. 757 et 1010 ; *Bull.*, 2e s., t. **46**, p. 57) et Gibbs (*Amer. chem. Journ.*, t. **7**, p. 118). Le travail des auteurs coordonne, complète et rectifie sur divers points les données acquises jusqu'à ce jour.

Arséniate d'acide vanadique $V^2O^5.As^2O^5.10H^2O$. — Le composé $2V^2O^5.3As^2O^5.xH^2O$ décrit par Berzélius n'existe pas ; la véritable composition du produit est $V^2O^5.As^2O^5.10H^2O$, donnée par Fernandez et analogue à celle du phosphate vanadique. On fait bouillir une solution concentrée d'acide arsénique avec un excès d'anhydride vanadique ; la liqueur se colore en rouge et fournit des cristaux d'arséniate vanadique. A l'état de pureté, ce corps, chauffé à 100° ou au-dessus, se décompose en déposant de l'acide vanadique ; la présence d'acide azotique ou d'un excès d'acide arsénique empêche cette décomposition. Si l'on fait recristalliser dans l'acide azotique, on obtient l'hydrate $V^2O^5.As^2O^5.2H^2O$. L'hydrate à $10H^2O$ s'effleurit rapidement à l'air, en perdant 9 molécules d'eau ; la dernière s'en va plus difficilement. A 440°, le corps est déshydraté, sans autre décomposition.

Sels $2R''O.2V^2O^5.3As^2O^5$. — On peut les préparer suivant le procédé Fernandez, en neutralisant partiellement par un carbonate une solution d'arséniate vanadique et évaporant la liqueur dans le vide sec. Il faut qu'il reste toujours dans celle-ci un excès d'arséniate vanadique ; autrement le sel pourrait se décomposer même à froid, mais surtout au bain-marie, en fournissant des sels $RO.V^2O^5.As^2O^5$. On obtient ainsi en prismes orangés les sels

$$2ZnO.2V^2O^5.3As^2O^5.23H^2O,$$
$$2CaO.2V^2O^5.3As^2O^5.21H^2O,$$
$$2SrO.2V^2O^5.3As^2O^5.20H^2O.$$

Une autre méthode consiste à ajouter 3 molécules d'anhydride

vanadique à 2 molécules d'un métavanadate $R(VO^3)^2$; si l'on chauffe la solution, la combinaison a lieu, et on prépare ainsi très aisément le sel de magnésium $2MgO.2V^2O^5.3As^2O^5.23H^2O$ correspondant au sel de zinc. De même, en partant de $4VO^3AzH^4+3V^2O^5$, on prépare le sel d'ammonium $2(AzH^4)^2O.2V^2O^5.3As^2O^5.4H^2O$, que l'eau pure dédouble en sel $(AzH^4)^2O.2V^2O^5.As^2O^5$, arséniate acide d'ammonium et acide arsénique. On ne réussit pas à préparer ainsi le sel potassique, qui serait $2K^2O.2V^2O^5.3As^2O^5$.

Sels $RO.V^2O^5.As^2O^5$. — Ces sels se présentent en fines aiguilles soyeuses, microscopiques, formant par dessiccation des masses feutrées. Ils se forment, en compagnie d'autres produits non étudiés, lorsque l'eau décompose certains sels de la série précédente. On obtient ainsi

$$ZnO.V^2O^5.As^2O^5.6,5H^2O,$$
$$CuO.V^2O^5.As^2O^5.4H^2O,$$
$$CoO.V^2O^5.As^2O^5.9H^2O.$$

On peut encore partir de l'arséniate de vanadium et d'un oxyde métallique en proportions convenables, ou des sels de la première série et d'un métavanadate, ou encore d'un métavanadate et de l'anhydride arsénique. On obtient ainsi le sel magnésien $MgO.V^2O^5.As^2O^5.10H^2O$.

Sels $R^2O.2V^2O^5.As^2O^5$.—Les auteurs font remarquer qu'ils n'ont pu réussir à reproduire le sel $5(AzH^4)^2O.2V^2O^5.4As^2O^5.19H^2O$ décrit par M. Ditte, non plus que les sels potassique ou sodique correspondants.

Le sel d'ammonium $(AzH^4)^2O.2V^2O^5.As^2O^5.5H^2O$ forme des aiguilles microscopiques, perdant toute leur eau dans l'air sec, peu solubles dans l'eau froide, décomposées par l'eau chaude avec dépôt d'acide vanadique. On l'obtient lorsqu'on cherche à préparer le sel de Ditte en traitant un arséniate d'ammonium par l'acide vanadique. On peut encore partir d'un des mélanges $2VO^3AzH^4+V^2O^5+As^2O^5$ ou $2VO^3AzH^4+V^2O^5.As^2O^5$.

On obtient encore le même sel en décomposant par l'eau le sel $2(AzH^4)^2O.2V^2O^5.3As^2O^5.4H^2O$.

Le sel de potassium $K^2O.2V^2O^5.As^2O^5.5H^2O$ ressemble beaucoup au sel d'ammonium correspondant. Il perd toute son eau à 100°. Il se prépare comme le sel ammoniacal.

En résumé, si l'on compare les faits contenus dans ce mémoire avec ceux que renferme le précédent, on voit d'abord qu'il existe un phosphate et un arséniate d'acide vanadique

$$V^2O^5.[P \text{ ou } As]^2O^5.11 \text{ ou } 10H^2O.$$

De même on a des sels dérivant d'un des deux acides

$$H^2O.V^2O^5.[P \text{ ou } As]^2O^5,$$

et des sels dérivant d'un des deux acides

$$H^2O.2V^2O^5.[P \text{ ou } As]^2O^5.$$

Par contre, on ne connaît pas les arséniovanadates correspondant aux phosphovanadates pourpres dérivant de $7H^2O.12V^2O^5.P^2O^5$, et on ne connait pas non plus les phosphovanadates correspondant aux sels de Fernandez, lesquels dérivent de l'acide $2H^2O.2V^2O^5.3As^2O^5$. Les arséniovanadates sont, en général, moins stables que les phosphovanadates.

Dans les phosphate ou arséniate vanadiques $V^2O^5.[P ou As]O^5xH^2O$, il y a 2 molécules d'eau plus fortement attachées que les autres à la combinaison. En conséquence, les auteurs proposent pour ces corps les formules de constitution

$$O[P \text{ ou } As]\begin{cases} OH \\ OH \\ O.VO^2 \end{cases}.$$

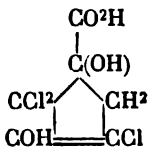
Quant aux sels $R^2O.V^2O^5.[P ou As]^2O^5$ et $R^2O.2V^2O^5.[P ou As[^2O^5$, on peut leur attribuer respectivement les constitutions suivantes :

$$O[P \text{ ou } As]\begin{cases} OH \\ OR \\ O.VO^2 \end{cases} \quad \text{et} \quad O[P \text{ ou } As]\begin{cases} OR \\ O.VO^2 \\ O.VO^2 \end{cases}.$$

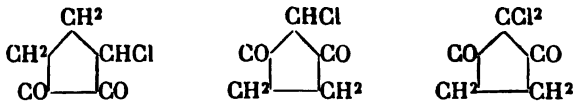
(à la condition d'incorporer une demi-molécule d'eau dans les sels de la première série). L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action des amines sur le dicétopentaméthylène ; W. H. INCE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1478). — Par l'action du chlore sur le phénol en solution alcaline, Hantzsch a obtenu (*Bull.*, t. **49**, p. 495 et *D. ch. G.*, t. **22**, p. 1238) un acide trichloro-R-pentènedioxycarbonique



lequel, sous l'influence des alcalis et de l'acide sulfurique, fournit les trois dérivés suivants du pentaméthylène



Hantzsch ayant transformé le premier en chloropyridine par l'action de l'ammoniaque, l'auteur a étudié l'action des amines sur ces composés.

D'une façon générale, les amines primaires réagissent dans la proportion de deux molécules d'amines pour une de dicétone en substituant chaque fois AzR à O.

Pour toutes ces réactions, on fait agir un sel neutre d'une amine sur les sels de sodium correspondant aux dicétones.

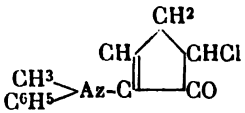
Le 1.2-dicéto-3-chloropentaméthylène fournit ainsi avec l'aniline une base $C^5H^5Cl(AzC^6H^5)^2$, dont le chlorhydrate est presque insoluble dans l'eau et fond à 142°. La base libre, obtenue par épuisement à l'éther de la solution alcaline du chlorhydrate, est une poudre jaune confusément cristalline, qui fond à 129° en se décomposant et rougit rapidement à l'air.

La *p*.-toluidine donne de même une base, dont l'acétate fond à 160°, alors que la base libre analogue à la précédente fond à 135°.

Le 1.3-dicéto-2-dichloropentaméthylène réagit de même avec l'aniline, mais plus difficilement. L'acétate de la base obtenue fond à 190° et est assez facilement réduit en ses composants par l'action des alcalis ou de l'acide chlorhydrique. Le dérivé correspondant à la *p*.-toluidine fond de même à 150° en se décomposant.

Les amines primaires de la série grasse réagissent de même et surtout la méthylamine.

Au contraire, les amines secondaires ne réagissent que sur un seul groupement carbonyle. L'auteur n'a étudié que l'action de la méthylaniline sur le 1.2-dicéto-3-chloropentaméthylène, qui fournit le produit de condensation suivant :



qui fond sans décomposition à 126-127° et est très facilement dédoublé en méthylaniline et dicétone par l'acide chlorhydrique à l'ébullition. O. S. P.

Sur la scission de l'anneau pentaméthylénique ; A. HANTSZCH (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1483). — L'auteur pense que si dans les composés pentaméthyléniques obtenus par l'action du chlore sur le phénol (voir plus haut le mémoire de W. H. Ince), l'eau ou les alcalis ne semblent pas déterminer l'ouverture de l'anneau pentaméthylénique, comme le fait l'action de l'ammoniaque ou de l'hydrogène sulfuré sur le chlorodicétopentaméthylène (*Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 541), il n'y en a pas moins scission de cet anneau entre le radical CO et le groupement voisin, avec fixation d'une molécule d'eau, de façon à donner naissance à un véritable acide. Mais cela n'a lieu qu'en solution et si l'on ramène d'une façon quelconque le composé à l'état solide, on revient au type primitif de composé pentaméthylénique.

Cette manière de voir repose sur ce fait que le sel de sodium du chlorodicétopentaméthylène, jaune à l'état solide, donne une solution incolore, quelle que soit sa concentration, et sur la stabilité du sel ammoniacal de l'acide tétrachlorodicétopentaméthylène, oxycarbonique, obtenu au moyen de l'acide chloranilique (*Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 548). O. S. P.

Sur l'emploi de la réaction de Sandmeyer avec les acides diazosulfonés et la décomposition de ces corps en présence du cuivre ou de l'oxydule de cuivre ; G. TOBIAS (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1628). — A propos de la récente communication de Gattermann l'auteur indique les résultats de recherches analogues qu'il avait entreprises dans le cas particulier des acides diazosulfonés.

Il convient d'employer pour la réaction de Sandmeyer de l'acide chlorhydrique étendu, sans quoi le sel formé peu soluble dans l'acide chlorhydrique entrave la marche de la réaction. On peut alors prendre une quantité très faible de chlorure cuivreux ou aussi bien d'oxyde cuivreux, ou même du cuivre métallique en tournure.

En présence d'acide formique ou d'alcool, on a une substitution d'hydrogène au groupement diazoïque sans obtenir la duplication du noyau. O. S. P.

Action de l'acide sulfurique sur l'iodo-m-xylène et ses produits d'oxydation par l'acide nitrique étendu ; H. HAMMERICH (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1634). — L'iodo-m.xylène, obtenu en partant de la xylidine $C^6H^3(CH^3)^2{}_{(1.3)}AzH^2{}_{(4)}$

est un liquide incolore, incristallisable qui bout à 232°. Sa densité à 13° est 1,6609.

Abandonné, pendant un mois, avec deux à trois fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se transforme en un mélange de diiodoxylène, d'acide iodoxylène-sulfoné et sans doute d'acide xylène-sulfoné.

Le produit brut de la réaction, lavé à l'eau, puis à l'hyposulfite de sodium, est distillé dans le vide et purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Le diiodoxylène ainsi obtenu forme de grandes aiguilles fusibles à 72°. Dans l'éther, la benzine ou le chloroforme, il cristallise en prismes hexagonaux.

L'acide sulfurique et les eaux de lavage, saturés par le carbonate de baryum, abandonnent par refroidissement, après filtration, de petites aiguilles brillantes peu solubles d'iodoxylènesulfonate de baryum; et dans les eaux-mères reste une faible quantité de produit exempt d'iode, qui doit être l'acide *m.*-xylène-sulfoné.

Chauffé pendant douze heures au réfrigérant à reflux avec de l'acide nitrique étendu de quatre volumes d'eau, il donne de l'acide iodo-isophtalique non cristallisable, mais que l'on peut purifier à l'état de sel de baryum. L'acide libre forme une masse jaune-brun, qui fond à 215° en noircissant. Le sel de baryum cristallise anhydre. O. S. P.

Sur les dérivés alcoylés des amides (II); **J. TAFEL** et **C. ENOCH** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1550; voir *Bull.*, 3e série, t. **4**, p. 36). — La *m.*-nitrobenzamide en solution dans l'alcool donne avec le nitrate d'argent et la soude un précipité argentique $C^7H^5Az^2O^3Ag$, que l'iodure d'éthyle transforme en éther imidé $(AzO^2)\text{-}C^6H^4\text{-}C\begin{cases}OC^2H^5\\AzH\end{cases}$ (rendement 90 0/0).

L'éther libre est incristallisable, l'oxalate fond à 132° en se décomposant.

La solution aqueuse de son chlorhydrate se décompose à chaud en éther nitrobenzoïque et ammoniaque.

Traité par l'ammoniaque, il fournit la *m.*-nitrobenzamidine $AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}C\begin{cases}AzH^2\\AzH\end{cases}$, dont le chlorhydrate, très soluble dans l'eau et l'alcool fond à 240°.

Les dérivés mercuriques de l'acétamide et de la benzamide, en suspension dans l'éther et additionnés d'iode, donnent des produits d'addition de formule $(RCOAzH)^2HgI^2$. Le premier se dissout dans l'alcool sans altération, tandis que le dérivé de la benzamide,

chauffé avec de l'alcool, se décolore subitement et, par refroidissement de la liqueur filtrée, on obtient une poudre blanche d'aiguilles microscopiques répondant à la formule $C^6H^5COAzHHgI$.

Le dérivé argentique de l'urée $COAz^2H^2Ag^2$, traité de même par l'iode, donne le dérivé d'addition $COAz^2H^2Ag^2I^2$, très peu stable vis-à-vis de la lumière et de la chaleur.

Quand on le traite par l'alcool, une partie de celui-ci passe à l'état d'aldéhyde et il se régénère de l'urée. O. S. P.

Sur la préparation du cyanate de phényle; B. KÜHN et M. LIEBERT (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1536). — Il suffit de chauffer pendant huit heures au réfrigérant à reflux un mélange de phénylsénévol avec de l'oxyde rouge de mercure sec et du verre grossièrement pilé à la température de 170°. Le sénévol se change en cyanate et l'oxyde de mercure en sulfure.

Malheureusement le sulfure de mercure s'agglomère rapidement en emprisonnant de l'oxyde, de telle sorte que la réaction est loin d'être complète et le rendement n'est guère que de 20 0/0.

O. S. P.

Sur le remplacement du groupe amidogène par le radical SO^3H; **L. LANDSBERG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1454). — Pour réaliser la transformation de l'aniline en acide benzinesulfoné, on dissout à chaud de l'hydrate de cuivre fraîchement précipité dans une dissolution d'acide sulfureux, et l'on verse le mélange encore chaud dans une solution aqueuse de sulfate de diazobenzine, en agitant continuellement. Lorsque le dégagement d'azote est terminé, la liqueur concentrée est additionnée de carbonate de sodium en excès, filtrée et évaporée à sec.

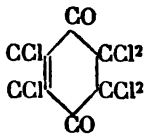
Le résidu, épuisé à l'alcool absolu, lui abandonne du benzinesulfonate de sodium que l'on a caractérisé par sa transformation en chlorure, puis en amide fusible à 148-149°. Le rendement est de 20 0/0 du poids de l'aniline employée. O. S. P.

Sur la deuxième bromobenzine; F. FITTICA (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1398). — Dans ce mémoire, l'auteur ne fait que répéter ce qu'il a avancé précédemment (*Bull*, t. **47**, p. 323) relativement à l'existence d'une seconde bromobenzine bouillant à 62° sans apporter aucun fait ni aucune expérience nouvelle à ce sujet.

Il termine en comparant la théorie actuelle des composés aromatiques à celle du phlogistique et lui prédit le même sort.

O. S. P.

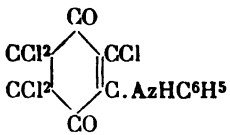
Sur l'hexachlorodicéto-R.-hexène; Th. KINCKE (*D. ch. G.*, t. 28, p. 1334). — L'auteur a obtenu par l'action du chlore sur le chloranile, comme sur son isomère la tétrachloro-o.-quinone, un produit d'addition l'hexachlorodicéto-r.-hexène fusible à 88° et



qui distille sous pression réduite entre 182°-185° (H = 55^{mm}), tandis qu'à la pression ordinaire il se dédouble en chloranile et chlore. Par réduction il fournit la tétrachlorhydroquinone. Le perchlorure de phosphore le transforme en hexachlorobenzine et en un produit chlorophosphoré que l'eau convertit en éther phosphorique $C^6Cl^5OPO(OH)^2$.

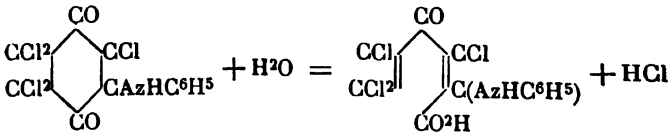
Traité par les alcalis caustiques, il se dédouble en acide dichloromaléique $CO^2H.CCl{=}CCl.CO^2H$ et sans doute en tétrachloréthane.

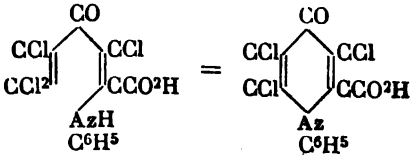
L'aniline, au contraire, fournit un composé rouge bien cristallisé, fusible à 144° et dont la constitution est représentée par la formule



Sous l'influence des alcalis, ce corps remplace Cl^2 par O, en donnant le sel de sodium d'un véritable acide $C^{12}H^6Cl^3AzO^3$, qui fond à 245° en perdant de l'acide carbonique. Il se décompose de même par ébullition avec l'eau ou l'alcool. Les alcalis le transforment en un dérivé oxygéné $C^5Cl^2(OH)(AzC^6H^5)O.CO^2H$.

La formation et les propriétés de ce composé s'expliquent faci lement par les équations suivantes :





ce qui en fait l'acide phényltrichloropyridonecarbonique.

La phényltrichloropyridone obtenue dans sa décomposition est un corps indifférent, qui fond à 245°.

La phényldichloroxypyridone formée de même par dédoublement de l'acide oxy, fond à 143°.

La méthylamine réagit également sur l'hexachlorodicéto-r.-hexène en éliminant une molécule d'acide carbonique, mais la combinaison ainsi obtenue ne présente aucune propriété analogue, et on ne peut encore rien dire sur sa constitution. O. S. P.

Recherches sur les combinaisons diazoïques ; L. GATTERMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1218). — L'auteur a modifié le procédé de Sandmeyer, qui consiste à faire réagir un sel cuivreux sur un dérivé diazoïque, pour le transformer en dérivé de la benzine correspondant au groupement négatif du sel cuivreux. Il substitue au sel cuivreux le cuivre métallique très divisé en présence d'un sel alcalin. De cette façon, la réaction est plus générale puisque l'on n'a pas besoin d'avoir un sel cuivreux correspondant au radical que l'on veut introduire, et les rendements sont en outre plus satisfaisants dans la plupart des cas.

Préparation du cuivre en poudre. — On l'obtient en précipitant à froid une solution saturée de sulfate de cuivre par le zinc en poudre. Il convient d'ajouter le zinc au moyen d'un tamis, en agitant continuellement, de façon à éviter la formation de grumeaux qui emprisonneraient une quantité notable de zinc.

Il faut de même qu'il reste toujours à la fin un excès de sel cuivrique non décomposé. Lorsque la réaction est terminée, on décante le liquide et on lave à plusieurs reprises la poudre qui s'est déposée, à l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, puis à l'eau. On ne peut sécher le cuivre précipité, car en raison de son extrême division, il s'oxyde avec une grande facilité. On le conserve simplement à l'état de pâte dans des flacons bien bouchés.

Pour opérer la réaction, par exemple dans le cas de la conversion de l'aniline en chlorobenzine, on dissout l'aniline dans trois molécules d'acide chlorhydrique concentré, étendu de la moitié de son volume d'eau, puis, en refroidissant soigneusement à 0°, on ajoute la quantité théorique de nitrite de sodium, puis la pâte de cuivre en poudre, en agitant constamment. Il se dégage abondamment de l'azote, et la réaction est terminée en un quart d'heure à une demi-heure.

Le rendement est ici à peu près le même que celui de Sandmeyer, soit 70 0/0.

Dans d'autres cas, on a les rendements suivants :

	Théorie.
O.-toluidine en o.-chlorotoluène	66.3 %
P.-toluidine en p.-chlorotoluène	75.8
β-Naphtylamine en β-chloronaphtaline	30
P.-nitraniline en p.-chloronitrobenzine	70
Aldéhyde m.-nitrobenzoïque en aldéhyde m.-chlorobenzoïque	50
Aniline en bromobenzine	40
Aniline en iodobenzine	70
P.-toluidine en p.-iodotoluène	50

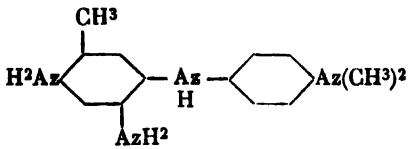
L'aniline, traitée de même par l'acide sulfurique, le nitrite de sodium, le cyanate de potassium et la poudre de cuivre, fournit du *cyanate de phényle* et en outre du *phénylcarbamate de phényle* $C^6H^5.AzHCO^2.C^6H^5$ provenant sans doute de la réaction du phénol formé en même temps sur le cyanate de phényle.

Si l'on opère la réaction de la poudre de cuivre sur le chlorure de diazobenzine en présence d'alcool, il se produit une réduction aux dépens de l'alcool et du métal, et l'on obtient, non plus de la chlorobenzine, mais du diphényle ; on obtient du reste le même résultat avec un autre métal oxydable tel que le fer ou le zinc, mais le rendement est toujours peu élevé, 22 0/0 au maximum.

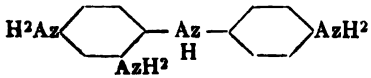
O. S. P.

Sur les dérivés de la diphénylamine et de la phénazine ; R. NIETZKI et **O. ERNST** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1852). — La matière colorante préparée par O. Witt par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la m.-toluylènediamine, le bleu de toluylène, appartient à la classe des indamines, tandis que le rouge de toluylène, produit de réduction partielle du bleu, appartient à celle des eurhodines et constitue une azine amidée.

Les indamines, comme l'un des auteurs l'a montré, dérivent des dérivés amidés de la diphénylamine et des composés semblables. Il en résulte que la leucobase du bleu de toluylène doit avoir la constitution



Le composé le plus simple, analogue au bleu de toluylène, doit dériver d'une triamidodiphénylamine ainsi constituée :



Ce corps, ainsi que l'eurhodine qui en dérive, étaient inconnus jusqu'ici ; les auteurs les ont préparés, et le mode même de leur formation donne la preuve la plus certaine du rapport qui existe entre le bleu de toluylène et les dérivés de la diphénylamine.

Lorsqu'on chauffe ensemble, en solution alcoolique, la dinitrochlorobenzine avec la p.-phénylènediamine, le produit de la réaction se prend en une bouillie cristalline constituée par de l'*amidodinitrodiphénylamine* $C^{12}H^{10}Az^4O^4$.

Ce composé, difficilement soluble dans l'alcool chaud, un peu plus soluble dans la benzine et le chloroforme, cristallise en feuillets à reflet métallique, fusibles à 177°.

Il fournit un *picrate* et un dérivé *monoacétylé*, aiguilles rouges, fusibles à 238°. Ce dernier peut s'obtenir aussi par l'action de la dinitrochlorobenzine sur la monoacétyl-p.-phénylènediamine. Il donne aussi un dérivé *diacétylé*.

Son produit de réduction, la *triamidodiphénylamine*, qui doit être considérée comme la leucobase d'un composé semblable au bleu de toluylène, donne en effet, par oxydation, une matière colorante violette, qui possède tous les caractères du groupe auquel appartient le bleu de toluylène, tout en étant moins stable.

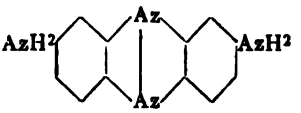
Lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse, il y a formation de matière colorante ; mais la réaction est moins nette que lorsqu'il s'agit du bleu de toluylène.

La préparation de l'azine a été opérée en chauffant la solution du sel double d'étain et de triamidodiphénylamine avec du carbonate de calcium et du bioxyde de manganèse.

La base obtenue cristallise, après purification, en longues aiguilles jaune foncé, fusibles à 280°.

Elle est facilement soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans l'eau bouillante.

Ses solutions, particulièrement les solutions alcooliques et éthérées, sont douées d'une forte fluorescence. Elle possède la formule de la *diamidophénazine*



La diamidophénazine se dissout dans les acides étendus avec une belle coloration rouge ; elle fournit des sels monobasiques bien cristallisés et un dérivé *diacétylé* fusible vers 330°.

Ses sels se fixent sur la soie et sur le coton mordancé au tannin pour donner une nuance rouge, qui est passablement plus jaune

que celle de la plus simple des safranines et qui se rapproche de celle de l'écarlate.

La diamidophénazine prend encore naissance par oxydation simultanée de la p.- et de la m.-phénylènediamine, ainsi que par ébullition de la solution alcoolique de cette dernière base avec la dichloroquinone-imide.

En éliminant dans la diamidophénazine les groupes amides, les auteurs ont obtenu la phénazine, fusible à 170°, déjà décrite par Claus et Ris. F. R.

Relations cristallographiques entre les dérivés du dibenzoylcinnamène ; A. E. TUTTON (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 714-749). — Nous nous bornerons à dire que l'auteur donne la description cristallographique d'un certain nombre de corps dont l'étude chimique a été faite par MM. Japp et Klingemann (*Ibid.*, p. 662-713); ce sont le *dibenzoylcinnamène* ($\alpha\beta$), son isomère, la *triphénylcrotolactone;* la *dibenzoylcinnaménimide ;* la *triphénylpyrrolone*, imide de la triphénylcrotolactone, ainsi que ses dérivés méthylés, éthylés, propylés, et allylés, et aussi bromo-méthylés et bromo-éthylés ; un composé $C^{21}H^{16}O$, obtenu par la distillation du dibenzoylcinnamène ; enfin l'*acide oxylépidénique*. Il y a lieu de remarquer que les dérivés alcoylés de la triphénylpyrrolone restent souvent isomorphes en passant d'un terme à son homologue. On observe aussi plusieurs cas de dimorphisme. L. B.

Dérivés de la triphénylamine ; R. HERZ (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2536). — *Mononitrotriphénylamine* $Az(C^6H^5)^2.C^6H^4AzO^2$. — S'obtient en dissolvant la triphénylamine dans de l'acide acétique cristallisable, et en nitrant au moyen d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide acétique cristallisable à 45-50°.

Le produit nitré est précipité par l'eau et cristallisé dans l'acide acétique étendu. Il fond à 139-140°. L'acide sulfurique le dissout avec production d'une belle nuance bleue. L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en *monoamidotriphénylamine*, dont le chlorhydrate $Az(C^6H^5)^2C^6H^4.AzH^2.HCl$ cristallise en belles aiguilles incolores, difficilement solubles dans l'eau. Le dérivé acétylé $Az(C^6H^5)^2$-C^6H^4-AzH-C^2H^3O. fond à 197°

Dinitrotriphénylamine $Az(C^6H^5)(C^6H^4.AzO^2)^2$. — Se prépare comme le dérivé mononitré, mais en chauffant à 55-60°. Aiguilles jaunes fondant à 206-207° Donne par réduction la

Diamidotriphénylamine $Az(C^6H^5)(C^6H^4.AzH^2)^2$. Fond à 187°, et fournit un dérivé diacétylé.

Trinitrotriphénylamine $Az(C^6H^4.AzO^2)^3$. — Ce corps, décrit déjà par Heydrich, s'obtient presque quantitativement en nitrant la triphénylamine à 100°.

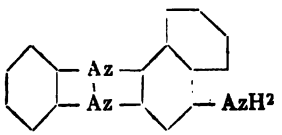
L'auteur, dans l'espoir d'obtenir une nouvelle trinitrotriphénylamine, a fait réagir une molécule de diphénylamine et une molécule de chlorure de picryle dissous dans le toluène. Il se forme, en chauffant cette dissolution au bain-marie, un produit d'addition :

$$[AzH(C^6H^5)^2 + 2C^6H^5(AzO^2)^3Cl].$$

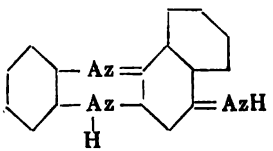
L'auteur a également étudié la sulfonation de la triphénylamine, mais il n'a pu obtenir que le dérivé trisulfoné

$$Az(C^6H^4.SO^3Na)^3.$$ E. E.

Produits d'oxydation des orthodiamines et des orthoamidophénols (III) : **O. FISCHER** et **E. HEPP** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2787). — Les auteurs ont montré antérieurement que la benzine-azo-α-naphtylamine et l'ortho-phénylènediamine donnent une eurhodine : l'*α-amido-α-naphtophénazine*

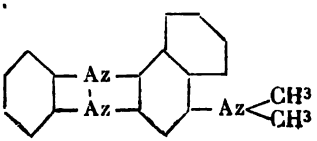


F. Kehrmann, ayant obtenu l'eurhodol correspondant en faisant réagir l'oxy-β-naphtoquinone sur l'*o.*-phénylènediamine, assigne à la naphteurhodine la formule suivante :



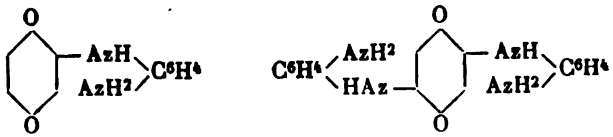
Fischer admet, au contraire, l'existence d'un groupe amido, car la naphteurhodine se diazote et se transforme sous l'action de l'acide chlorhydrique, en phénol correspondant.

De plus, l'*o.*-amidophénol donne avec la benzineazo-α-éthylnaphtylamine et la benzineazodiméthyl-α-naphtylamine, les eurhodines correspondantes, par exemple :

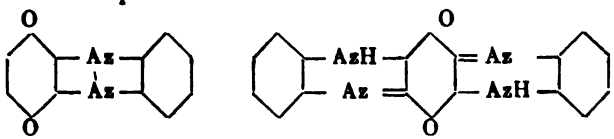


E. E.

Action des quinones sur les orthodiamines, l'orthonitraniline et la nitroparatoluidine ; James LEICESTER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2793). — L'aniline réagit sur la quinone en donnant la quinonanilide. L'auteur, en traitant la quinone par l'o-phénylènediamine, pensait obtenir des corps analogues tels que



et l'on aurait pu par ce procédé obtenir directement la quinone-phénazine et la quinone-fluorindine

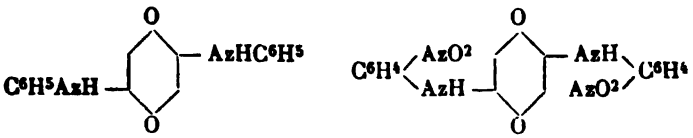


La quinone et l'o-phénylènediamine réagissent bien, mais les produits obtenus sont difficiles à purifier.

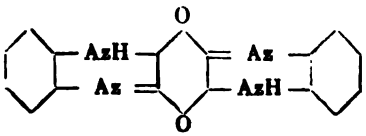
L'auteur a donc commencé par étudier l'action des quinones sur l'o-nitraniline.

Quinone-orthodinitranilide. — 3 parties de quinone et 2,5 parties d'o-nitraniline sont chauffées à l'état de dissolution acétique, pendant deux heures à l'ébullition. Par refroidissement il se sépare des aiguilles rouges fondant à 305°.

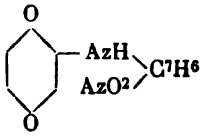
Par analogie avec la quinone dianilidée, on a sans doute

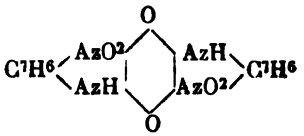


Quinone-homofluorindine.— L'orthonitroquinonanilide, chauffée en solution alcoolique à 100° avec du sulfure ammonique, se transforme en cristaux incolores qui sont sans doute l'o-amidoquinone correspondante. Mais cette substance s'oxyde immédiatement à l'air en donnant un produit analogue à l'homofluorindine : c'est la quinone-homofluorindine



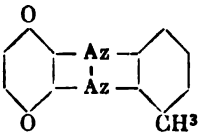
Orthonitrotoluidoquinone. — La quinone et la métanitroparatoluidine donnent une mono-et une dinitrotoluidoquinone





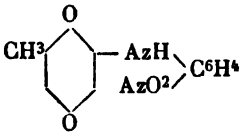
La première se décompose à 300°, la seconde à 140°.

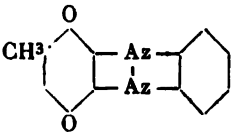
Quinone-α-méthylphénazine. — La mononitrotoluidoquinone, traitée en tubes scellés à 100° par du sulfure ammonique, fournit la quinone-α-méthylphénazine



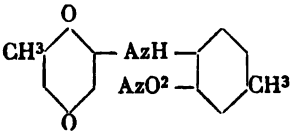
soluble en violet dans l'alcool.

En opérant dans des conditions analogues, on obtient avec la toluquinone, la nitranilidotoluquinone et la quinone-phénotolazine.

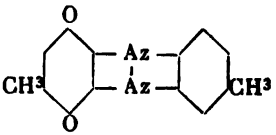




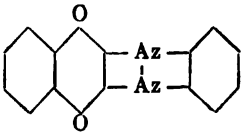
La toluquinone et la métanitroparatoluidine donnent



et



Si l'on chauffe en solution acétique à 120° pendant 4 heures de l'o-nitraniline et de l'α-naphtoquinone, il se sépare, par addition d'alcool, et après refroidissement, une poudre rouge-carmin qui est l'orthonitranilidonaphtoquinone. Par réduction elle donne la *naphtoquinonephénazine*



La naphtoquinonetolazine se prépare de même. E. E.

Action du brome sur la phloroglucine ; Th. ZINCKE et O. KEGEL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1706). — Benedikt et Hazura, en faisant agir le brome à froid sur une solution très étendue de phloroglucine dans l'eau, ont obtenu à côté de la *phlorobromine*, à laquelle ils attribuaient la formule C^6Br^9HO, un mélange d'*hexabromophloroglucine* $C^6Br^6O^3$ et d'un dibromure de celle-ci $C^6Br^8O^3$, qui tous deux régénéraient la phloroglucine sous l'influence des agents réducteurs, tandis que la phlorobromine ne pouvait y être transformée.

Les auteurs, qui ont repris ces recherches, sont arrivés à des résultats tout différents et qui concordent avec leurs précédentes recherches sur les autres phénols.

Tout d'abord la formule de la phlorobromine, dont les propriétés physiques concordent avec celles indiquées par Benedikt, n'est pas C^6HBr^9O, mais $C^5Br^8O^2$.

Chauffée avec de l'eau à 130-140°, elle se dédouble en *pentabromacétone*, bromoforme et acide carbonique. L'alcool la transforme de même en pentabromacétone et éther tribromacétique, ainsi que l'avait déjà montré Benedikt. Enfin la phlorobromine, en solution benzénique et soumise à l'action d'un courant de gaz ammoniac, fournit 2 molécules de *tribromoacétamide*.

D'après les réactions, on doit considérer la phlorobromine comme l'*octobromacétylacétone* $CBr^3\text{-}CO\text{-}CBr^2\text{-}CO\text{-}CBr^3$. Dans l'action du brome sur la phloroglucine, il se produit d'abord de la tribromophloroglucine, puis le composé $C^6Br^6O^3$ que l'excès de brome transforme en phlorobromine, d'après l'équation

$$\begin{array}{l} CO\text{—}CBr^2\text{-}CO \\ \quad | \qquad\quad | \\ CBr^2\text{-}CO\text{—}CBr^2 \end{array} + 2Br^2 + H^2O = \begin{array}{l} CO\text{-}CBr^2\text{-}CO \\ \quad | \qquad\quad | \\ CBr^3 \qquad CBr^3 \end{array} + CO^2 + 2HBr.$$

Cette constitution est vérifiée par ce fait que la trichlorophloroglucine, traitée par l'eau de brome, fournit de même un dérivé chlorobromé analogue à la phlorobromine de formule $C^5Cl^3Br^5O^2$, donnant avec l'eau, l'alcool et l'ammoniaque des produits analogues.

Cette même *pentabromotrichloracétylacétone*

$$CClBr^2.CO.CClBr.CO.CClBr^2,$$

qui fond à 93-95°, se produit encore par l'action du chlore sur la tribromophloroglucine. Ce résultat bizarre en apparence s'explique parce qu'il se produit en même temps des dérivés moins bromés de l'acétylacétone et contenant une plus grande proportion de chlore.

Dans l'action du brome sur la phloroglucine, il se produit en même temps de l'hexabromophloroglucine (hexabromotricéto-r-hexène), mais non le dibromure indiqué par Benedikt, et si l'on opère avec une moindre quantité de brome, une *pentabromophloroglucine* (*pentabromooxydicéto-R-hexène* $CBr^2 < \begin{matrix} CO\text{-}CBr \\ CO\text{-}CBr^2 \end{matrix} > C(OH)$, que l'action consécutive du brome dédouble en acide carbonique et *heptabromoacétylacétone*.

L'heptabromoacétylacétone $CBr^3.CO.CCr^2.CO.CBr^2H$ fond à 93-94° et présente des propriétés analogues à celles de la phlorobromine. L'eau la transforme également en pentabromacétone et en tétrabromacétone symétrique.

L'ammoniaque donne seulement de la tribromacétamide, ainsi qu'une acétone bromée.

Le pentabromooxydicéto-r-hexène cristallise avec 1 molécule d'eau en prismes monocliniques fondant à 119-120° en se décomposant. Il se comporte comme un acide énergique et donne avec l'anhydride acétique un dérivé acétylé fusible à 142°. O. S. P.

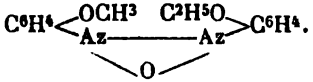
Sur les éthers de l'azoxyphénol; L. GATTERMANN et **A. RITSCHKE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1738). — Lorsque l'on réduit par une solution de soude dans l'alcool méthylique le p.-nitrophénéthol en chauffant pendant six heures au réfrigérant à reflux, on obtient, en versant le produit de la réaction dans trois fois son volume d'eau et faisant cristalliser le produit dans l'alcool après décoloration au noir animal, un mélange de longues aiguilles jaunes et de lamelles épaisses que l'on peut facilement séparer, les secondes étant plus solubles dans l'alcool.

L'analyse assigne aux aiguilles jaunes une formule qui est non pas celle d'un azoxyphénéthol, mais d'un azoxyanisol. Il y aurait donc substitution du radical CH^3 au groupe C^2H^5 dans la molécule du phénéthol. Pour vérifier ce fait bizarre, les auteurs ont refait la même réduction en partant du p.-nitranisol et ont obtenu e même produit. De plus, en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique cette azoxyamine, ils ont eu de l'anisidine facile à caractériser à l'état de produit acétylé. Enfin la méthode cryoscopique conduit au poids moléculaire de l'azoxyanisol.

L'azoxyanisol se ramollit vers 116°, et le produit pâteux devient transparent à 134°.

Les lamelles obtenues en même temps présentent une composition intermédiaire à celles de l'azoxyanisol et de l'azoxyphénéthol.

On doit donc les considérer comme un anisolazoxyphénéthol



Elles commencent à fondre à 86° et sont entièrement liquides à 116°.

En réduisant par la soude et l'alcool *éthylique* le p.-nitranisol, on obtient de même, non pas de l'azoxyanisol, mais de l'azoxyphénéthol qui cristallise en longues aiguilles jaunes fusibles à 134-135°, en même temps que des lamelles identiques aux précédentes.

Les auteurs ont cherché à obtenir en plus grande quantité le composé mixte par l'action de l'alcool méthylique et de la soude sur un mélange en proportions moléculaires de nitranisol et de nitrophénéthol ; mais il se produit ainsi du nitranisol, de sorte que la substitution des radicaux alcooliques se produit avant la réduction.

Il en est de même avec l'éther amylique du p.-nitrophénol qui, sous l'influence de l'alcool méthylique ou de l'alcool ordinaire et de la soude, fournit du nitranisol ou du nitrophénéthol.

L'éther amylique de l'azoxyphénol (préparé avec une solution de soude dans l'alcool amylique) fond à 98°.

Les auteurs ont obtenu des faits analogues dans la série de l'o.-nitrophénol et se proposent de poursuivre ces recherches avec d'autres alcools et d'autres phénols.

Tous ces composés (sauf l'éther amylique) présentent ce phénomène particulier de passer par l'état pâteux avant de fondre. Aussi les auteurs font suivre leur mémoire d'une description complète au point de vue physique des trois principaux composés (éther méthylique, éthylique et éther mixte), ainsi que de considérations sur leur état moléculaire, pour lesquelles nous renverrons le lecteur à l'article original. O. S. P.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 17.1.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 26 DÉCEMBRE 1890.

Présidence de M. LE BEL.

Sont nommés membres :

MM. A. MANSION et A. PICTET.

Est proposé pour devenir membre :

M. NAGELI, présenté par MM. TRILLAT et O. SAINT-PIERRE.

M. SAINT-PIERRE a obtenu un corps présentant la composition du tétraphénylméthane par l'action de la bromobenzine sur le dérivé potassé du triphénylméthane $(C^6H^5)^3CK$. L'hydrocarbure ainsi préparé fond à 217° et est presque insoluble dans l'alcool bouillant et l'éther ; il se dissout au contraire facilement dans la benzine et le chloroforme. L'oxydation par l'acide chromique en solution acétique à l'ébullition ne l'attaque pas sensiblement.

M. TISSIER rappelle qu'il a présenté à la Société, au mois d'avril 1889, la triméthyléthylamine $(CH^3)^3{\equiv}C\text{-}CH^2AzH^2$, ainsi que différents sels de cette base : chlorhydrate, chloroplatinate, etc., et se proposait de faire l'alcool amylique correspondant par diazotation de l'amine. En conséquence, il réclame la priorité sur M. Freund, qui n'a publié les mêmes résultats que trois mois plus tard.

En outre, M. TISSIER prend date pour la préparation de cet alcool amylique $(CH^3)^3{\equiv}C\text{-}CH^2OH$, qu'il obtient ainsi que l'aldéhyde correspondante et l'éther triméthylacétique par la réduction, au moyen de l'amalgame de sodium, d'un mélange de chlorure et d'acide triméthylacétique. Il poursuit cette étude et se propose de l'étendre aux différents dérivés de l'aldéhyde et de l'alcool.

M. Behal, en son nom et en celui de M. Choay, communique les résultats qu'ils ont obtenus en étudiant un des prétendus isomères du chloralimide. Ce corps désigné provisoirement sous le nom de parachloralimide fond à 146-147°; il répond à la formule $C^6Cl^9Az^3H^4$; il a été obtenu par l'action du brome à chaud sur le chloralimide en solution chloroformique. Ce composé se dédouble au contact du $PtCl^6H^2$, en perdant le tiers de son azote à l'état de chloroplatinate d'AzH^3, et donne un composé de formule $C^4Cl^6H^4Az^2O$, fusible à 151°. Ce composé possède une fonction légèrement basique; il se dissout en effet dans les acides en solution aqueuse, il possède de plus une fonction alcoolique; il donne en effet un dérivé monobenzoïlé, fusible à 210°.

Traité en solution alcoolique par l'oxyde d'argent, le composé $C^4Cl^6H^4Az^2O$ se dédouble en donnant de l'Az, du CO^2, du CAzH, de l'AzH^3 et de l'acétate d'argent.

Chauffé vers son point de fusion dans le vide, 2 molécules perdent AzH^3 et donnent un corps de formule $C^8Cl^{12}Az^3H^5O^2$, fusible à 198-200°, ne possédant plus de fonction alcoolique; enfin ce dernier corps, chauffé dans le vide au-dessus de 200°, donne un corps sucré, fusible à 136-137°, qui n'est autre que la trichloroacétamide.

M. Ad. Carnot montre l'intérêt qui s'attache à la recherche de très petites quantités d'aluminium dans les aciers et les fontes, depuis qu'on l'emploie pour obtenir des moulages sans soufflures.

Il expose la méthode qu'il emploie et qu'il enseigne depuis 1882 à l'École des mines. Cette méthode repose sur la précipitation de l'alumine à l'état de phosphate neutre, en présence du fer au minimum d'oxydation, par l'emploi combiné de l'hyposulfite et de l'acétate de soude. Après deux précipitations, le phosphate d'alumine est pur et peut être calciné et pesé pour servir au dosage de l'aluminium.

M. Vladesco entretient la Société des produits qui résultent de l'action du chlore sur la méthyléthylcétone.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 7. — Essai sur les lois de Berthollet; par M. Albert COLSON.

DEUXIÈME PARTIE.

Dans la première partie de mon travail (1), j'ai indiqué un certain nombre de données thermiques dont je me servirai dans la suite. Je vais d'abord établir, en me basant sur des considérations chimiques, qu'il est possible de diviser les bases en deux groupes principaux : les bases fortes et les bases faibles. Pour que cette division ait quelque valeur, il faut qu'elle soit indépendante du terme de comparaison qui a servi à l'établir; pour qu'elle ait quelque généralité, il faut que les deux groupes renferment à la fois les bases de la chimie organique et les oxydes minéraux.

Bases fortes et bases faibles. — La magnésie, par sa faible solubilité et par son action sur la teinture de tournesol, est à la limite des bases fortes minérales : elle est déplacée de ses sels par la potasse et par la chaux; mais elle précipite les oxydes des métaux usuels.

C'est cette base MgO que nous prenons comme terme de comparaison : toutes les bases qui, ajoutées à une solution étendue de chlorure de magnésium ($47^{gr},5$ $MgCl^2$ par litre), précipitent de la magnésie sont des bases fortes : telles sont, à côté des alcalis minéraux, l'ammoniaque, les amines de la série grasse, etc. Tous ces corps ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide minéral. Les bases faibles, au contraire, sont celles qui ne précipitent pas la magnésie; par exemple : les oxydes des métaux usuels, l'aniline, la pyridine, etc.

Remplaçons la magnésie par une autre base d'origine tout à fait différente, par la diisobutylamine. Cette amine bleuit le tournesol; elle est, comme la magnésie, peu soluble dans l'eau; elle précipite cet oxyde, et réciproquement. Elle présente, en un mot, malgré la différence des origines, tous les caractères d'une base non seulement du même groupe, mais encore du *même ordre* que la magnésie. Si le mode de groupement que nous venons d'ébaucher dépend de la force des bases et non de leur nature, il devra aussi

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1890, 3e série, t. 4, p. 623.

être indépendant du terme de comparaison ; de sorte que, en remplaçant le sel magnésien par le chlorhydrate de diisobutylamine, on devra retrouver les mêmes corps dans le premier groupe et dans le deuxième groupe. C'est là ce que l'expérience vérifie de point en point : la pyridine, par exemple, quoique très soluble, ne précipite pas plus les sels de diisobutylamine que les sels magnésiens.

Notre étude exclut, bien entendu, le cas où les bases, en agissant sur les sels, donnent d'autres réactions que des déplacements simples, par exemple le cas où l'un des corps initiaux est réduit, ou encore le cas des dissolutions saturées sujettes à des précipitations secondaires provenant de la déshydratation de la dissolution par le corps ajouté.

Action des bases de l'un des groupes sur les sels de l'autre groupe. — La réaction d'une base libre sur un sel dissous étant indépendante de la nature de l'une et l'autre base, il est évident qu'une base incapable de chasser la magnésie de ses sels sera *a fortiori* incapable de déplacer une base plus forte que la magnésie ou que la diisobutylamine, son égale. La pyridine, qui, malgré son excessive solubilité, n'agit pas sur les sels magnésiens, ne décomposera pas *a fortiori* les sels calciques à froid. Au contraire, malgré leur faible solubilité, la chaux, la magnésie, la diisobutylamine, chasseront de leurs sels la pyridine très soluble aussi bien que l'oxyde de fer insoluble. Donc :

Une base faible ne précipite jamais une base forte, tandis qu'inversement une base forte déplace toujours une base faible, quelles que soient les solubilités relatives des deux bases en contact.

Les expériences doivent être faites à température sensiblement constante et assez basse pour que la propriété physique principale qui entre dans le jeu des réactions soit l'insolubilité relative des deux bases en présence. Les sels provenant de la combinaison de l'acide avec l'une ou l'autre base doivent être solubles pour le même motif.

Nous allons préciser davantage et prouver que, dans l'énoncé précédent, on peut remplacer l'expression *base forte* par *base d'ordre supérieur* et l'expression *base faible* par *base d'ordre inférieur ;* mais auparavant il convient d'insister sur un point important : l'accord remarquable qui existe entre le groupement précédent et les prévisions de la thermochimie.

Concordance thermique. — Le précédent partage des bases en deux groupes principaux concorde avec la valeur thermique des

alcaloïdes, valeur que M. Berthelot a, le premier, pris pour mesure de la force des bases.

Pour se convaincre de cette concordance, il suffit de jeter les yeux sur le tableau II de la première partie de ce travail (*Bull. de la Soc. chim.*, 3e série, t. 4, p. 625). On constatera immédiatement que la chaleur totale des bases fortes oscille autour de 19 calories, tandis que la chaleur totale des bases faibles monoatomiques oscille autour de 7 calories. La chaleur de dissolution des sels, consignée dans le tableau III, n'altère pas le rapport de ces nombres.

Quant aux bases minérales, leur neutralisation par les acides étendus donne pour les alcalis énergiques des nombres voisins de 13 calories, et pour les oxydes des métaux usuels des nombres voisins de 7 calories, quantités presque identiques à celles que fournit la deuxième colonne du tableau II, déjà cité pour les alcaloïdes forts, d'une part, et pour les alcaloïdes faibles, d'autre part. Cependant cet examen montre la faiblesse de la chaleur de neutralisation de la triéthylamine, faiblesse qui rapprocherait cette base du protoxyde de manganèse plus que de la magnésie. Pour constater le caractère de base forte que possède la triéthylamine, il est indispensable de considérer sa chaleur totale, ou mieux [comme le prescrit M. Berthelot (1)] la chaleur de formation de son chlorhydrate *isolé du liquide;* en le comparant aux chlorhydrates des autres amines, il ne reste alors aucun doute : cette base est tout à fait comparable aux amines fortes.

Bases de même ordre. — La division des corps alcalins en bases fortes et en bases faibles ne suffit pas pour appliquer la loi de Berthollet qui régit le déplacement d'une base par une autre, car toutes les bases fortes ne sont pas des corps de même force au sens de Berthollet; les amines, par exemple, ne précipitent pas la chaux. Pour obtenir un tableau des bases de même force, ou mieux de *même ordre*, il faut donc encore subdiviser chacun des deux groupes principaux en plusieurs catégories.

Avant tout, il convient de définir les bases de même ordre. Si, à une molécule d'un chlorhydrate dissous AmHCl, on ajoute une molécule d'une autre base monoatomique B, et que dans ces conditions les deux bases B et Am se partagent l'acide par moitié, nous pourrons conclure que les deux bases en dissolution sont de même force par rapport à HCl. En d'autres termes, deux bases de même force ont même *coefficient moléculaire de partage*, et deux

(1) *Essai de mécan. chim.*, t. 2, p. 434 et 670.

bases de même ordre ont des coefficients moléculaires de partage comparables.

Il suit de cette définition que le caractère essentiel des bases de même ordre consiste à se déplacer mutuellement d'une façon appréciable : les amines et la magnésie sont des bases de même ordre, puisque les premières déplacent la seconde, et réciproquement, à température basse et constante. Donc, sans déterminer les coefficients de partage, on peut former le tableau suivant approximatif :

BASES DE MÊME ORDRE

1° BASES FORTES

Premier ordre. — Alcalis minéraux KOH, NaOH, etc.; oxydes des ammoniums quaternaires de la série grasse; bases alcalino-terreuses CaO, BaO, etc.; pipéridine.

Deuxième ordre. — Ammoniaque; amines grasses;

Termes de comparaison : MgO, diisobutylamine.

2° BASES FAIBLES

Troisième ordre. — Protoxydes métalliques MnO, FeO, etc.; aniline, pyridine, etc.

Quatrième ordre. — Sesquioxydes Fe^2O^3, etc.; quinoléine, etc.

Cette classification n'est qu'approchée ; il y aurait même intérêt à subdiviser en deux classes les bases du premier ordre ou à y inscrire les bases par ordre de force décroissante jusqu'à la pipéridine (1). Cette base, il est vrai, précipite la chaux ; mais j'ai constaté que le coefficient moléculaire de partage $\frac{2C^5H^{11}Az}{CaO}$ rapporté à l'acide chlorhydrique n'est pas simple ; il est compris entre 1/15 et 1/20. Par rapport à la potasse, le coefficient $\frac{C^5H^{11}Az}{KOH}$ serait encore plus petit. On est donc là à la limite d'un partage mutuel appréciable.

Quelles que soient ses imperfections, cette classification suffit pour discuter les lois de Berthollet.

En résumé, la loi de Berthollet, relative à la précipitation d'une base par une autre base plus soluble, ne s'applique pas à l'action des bases faibles sur les sels des bases fortes. Cette loi n'est vraie

(1) Même jusqu'à la magnésie; car les amines et la pipéridine se déplacent mutuellement. J'adopte la classification en bases de même ordre pour rentrer dans l'énoncé de Berthollet.

qu'entre bases de même ordre, c'est-à-dire des coefficients moléculaires de partage comparables.

La loi de Berthollet et le travail maximum. — Réduite à ces proportions, cette loi est encore utile. En effet, le principe du travail maximum, qui, nous l'avons vu, explique l'inaction des bases faibles solubles sur les sels solubles des bases fortes, ne suffit plus toujours pour indiquer si l'action d'une base sur un sel formé par une autre base du même ordre est ou n'est pas prépondérante. Les réactions endothermiques qui peuvent se produire par l'addition d'une base sur un sel dissous ne sont pas communes; cependant M. Berthelot en a signalé un certain nombre, et a remarqué à plusieurs reprises que de telles réactions ne sont pas contraires au principe du travail maximum si l'on envisage les corps en dehors du liquide dissolvant (*Essai de mécan. chim*, t. 2, p. 434 et 670). Bref, ces réactions endothermiques sont soumises à la condition du *maximum thermique;* aussi n'est-ce point sur elles que je veux insister, mais sur d'autres réactions endothermiques qui ne satisfont point à la condition du maximum thermique, et que j'ai rencontrées dans l'extension que je viens de faire des lois de Berthollet aux bases organiques.

Ces réactions, inexplicables par le seul principe du travail maximum, se rencontrent dans le groupe des bases faibles.

Lorsqu'on ajoute de la pyridine (dissoute ou non) à une dissolution de chlorhydrate d'aniline, l'aniline ne tarde pas à être précipitée, et cela d'autant plus abondamment que l'on ajoute plus de pyridine : cette dernière base déplace donc la plus grande partie de l'aniline. Or, si l'on consulte le tableau II, déjà cité, on constate que le déplacement d'une molécule d'aniline par une dissolution de pyridine absorbe $2^{cal},2$. De plus, si l'on combine les données du tableau II à celles du tableau III, on constate qu'en partant des bases liquides et des sels solides la réaction absorbe $3^{cal},1$. Les bichlorhydrates d'aniline et de pyridine, qui sont peu stables au sein de l'eau, sont formés avec de faibles dégagements de chaleur (1), de sorte que leur intervention dans le mécanisme de la réaction n'altérerait pas sensiblement les nombres précédents.

En un mot, cette réaction, endothermique au sein et en dehors du liquide dissolvant, faite à température constante, et sans l'intervention d'énergie étrangère, échappe au principe du travail maximum.

(1) Ces quantités de chaleur interviendraient d'ailleurs dans les calculs avec des signes contraires.

Voici des exemples analogues choisis parmi les bases fortes du même ordre :

La pipéridine précipite les dissolutions de chlorure de calcium à $55^{gr},5$ par litre, quoique étant une base plus énergique que l'ammoniaque. Les tableaux II et III montrent, en effet, que la chaleur de formation de AzH^4Cl solide correspond à $38^{cal},2$, tandis que la chaleur de formation de $AzC^5H^{12}Cl$ solide correspond à $37^{cal},8$, en partant des bases solides à la même température; en outre, le second sel est plus aisément dissocié par l'eau que le chlorhydrate d'ammoniaque; l'évaporation de ses dissolutions donne toujours un résultat acide, même quand on opère au-dessous de 100°. Toutefois, la précipitation n'a lieu que si la pipéridine est en solution assez concentrée : il y a toujours précipitation quand la solution renferme 2 molécules de base par litre et qu'on la mélange au sel par volumes égaux; avec des solutions plus étendues, la précipitation n'est pas constante. C'est en me basant sur ces expériences que j'ai déterminé le coefficient de partage approximatif de l'acide chlorhydrique entre cet alcaloïde et la chaux, coefficient dont il a été fait mention ci-dessus.

Si alors la chaleur de formation des sels solides suffisait pour mesurer l'affinité entre corps dissous, l'ammoniaque serait plus avide d'acide chlorhydrique que la pipéridine; et comme l'ammoniaque est incapable d'enlever HCl combiné à la chaux, *a fortiori* la pipéridine devrait être incapable de décomposer le chlorure de calcium.

L'exemple suivant va nous donner lieu à une discussion plus complète des rares réactions qui échappent au maximum thermique :

J'ai constaté que, vers 10°, le chlorhydrate de diisobutylamine est décomposé par l'acide oxalique dissous, avec formation d'oxalate insoluble ; j'ai mesuré la chaleur de formation de ce sel, puis j'ai comparé cette réaction à celle de l'acide oxalique sur $CaCl^2$, ou mieux sur $BaCl^2$. En partant des chlorures dissous :

	cal
La formation de 1 molécule d'oxalate de baryte dégage.....	5,6
La formation de 1 molécule d'oxalate de diisobutylamine dégage.	6,5

Il semble donc, à première vue, que l'on peut comparer ces réactions entre elles et attribuer la formation prépondérante des oxalates à la grande quantité de chaleur dégagée par les réactions. Il n'en est rien : ajoutons, en effet, les bases elles-mêmes à une solution d'oxalate neutre d'ammoniaque ; dans ces conditions,

la formation des oxalates serait plus exothermique que dans le cas antérieur :

	cal
BaO dissoute + C^2O^4,2AzH^4 diss. dégagerait.....	+8,0
2 diisobutylamine dissoute + C^2O^4,2AzH^4 diss. dégagerait....	+7,5

Mais la première réaction seule se produit et non pas la seconde. Dans les idées de Berthollet, la diversité de ces deux réactions s'expliquerait par la solubilité de l'oxalate de dibutylamine dans les liqueurs alcalines. En tout cas, la considération d'endothermicité n'en rend pas compte.

Cette dernière considération n'explique pas davantage pourquoi l'intensité de la réaction de l'acide oxalique sur le chlorhydrate de l'amine diminue très rapidement dès que la température s'élève, même en restant dans des limites où la chaleur dégagée est sensiblement constante. L'intensité de la réaction est mesurée par l'abondance du précipité ; or, si on place de l'oxalate de diisobutylamine au contact d'une dissolution renfermant une molécule d'acide chlorhydrique par litre, la solubilité de ce sel, presque nulle à 0°, atteint 5 grammes par litre à 10° et 80 grammes par litre à 45°. Dans l'eau distillée, la solubilité de l'oxalate est moindre.

Loin de décomposer l'oxalate d'ammoniaque, la diisobutylamine est, au contraire, chassée de son oxalate par l'ammoniaque et surnage à la surface du liquide. Cette décomposition, qui, d'après mes déterminations, absorbe $10^{cal},8$ par molécule de base déposée, se fait directement à température et à pression constantes, c'est-à-dire sans intervention d'énergie étrangère ; elle s'explique soit par l'insolubilité de l'amine, soit par la considération du maximum thermique. Mais si l'on remplace l'ammoniaque par la triméthylamine, la considération du maximum thermique cesse de pouvoir être invoquée, et nous avons un nouvel exemple d'une réaction qui ne s'explique pas par le principe du travail maximum invoqué isolément. Pour faire la réaction, on projette par portions l'oxalate neutre de diisobutylamine dans une solution aqueuse de triméthylamine à une molécule par litre ; l'oxalate se dissout, puis, en continuant l'opération, la butylamine se sépare du liquide.

La première phase du phénomène correspond à une absorption de chaleur égale à $6^{cal},6$; la deuxième phase, c'est-à-dire la séparation de l'amine, à une nouvelle absorption de $7^{cal},05$, sans que cette nouvelle phase se traduise par une anomalie dans la réaction : la précipitation d'une molécule de dibutylamine correspond donc à une absorption totale de $13^{cal},65$.

Voici les déterminations que j'ai faites et sur lesquelles reposent les données précédentes :

	cal
Diisobutylamine dissoute + $0,5C^2O^4H^2$ diss. = sel solide.....	+16,4
Diisobutylamine liquide + $0,5C^2O^4H^2$ solide = sel solide.....	+19,2
$Az(CH^3)^3$ dissoute + $0,5C^2O^4H^2$ diss. = sel dissous.....	+ 9,6
$Az(CH^3)^3$ liquide + $0,5C^2O^4H^2$ solide = sel solide.....	+16,0

Les autres amines et même la pyridine se comportent comme l'ammoniaque et la triméthylamine.

Conclusion. — Il faut donc ou bien conserver les lois de Berthollet, mais avec restriction aux bases de même ordre définies, comme je l'ai fait, ou bien ajouter au principe du travail maximum d'autres considérations indispensables, ce qu'a fait d'ailleurs M. Berthelot. Dans la précipitation des sels d'aniline par la pyridine, M. Berthelot estime qu'il faut faire intervenir l'action décomposante de l'eau sur les sels d'aniline (1). D'après le même savant, cette explication s'étendrait aux autres cas que je viens de signaler.

N° 8. — Produits d'oxydation de la diméthylaniline; par M. CH. LAUTH.

On sait que la diméthylaniline soumise à l'action de divers agents d'oxydation donne naissance au violet de Paris. La réaction est différente si l'on prend comme oxydant le bioxyde de plomb ; lorsqu'on ajoute PbO^2 à une dissolution acétique de diméthylaniline on obtient une très belle coloration verte, ou jaune orangé si l'on opère avec un excès d'acide.

(On obtient les mêmes colorations avec MnO^2 régénéré. M. Fischer a observé la formation de violet et d'aldéhyde formique par la réaction de MnO^2 sur le sulfate de diméthylaniline en solution aqueuse étendue ; je n'ai pu trouver les conditions de réussite de cette expérience ; j'ai toujours obtenu du vert, fréquemment sous la forme orangée, c'est-à-dire avec excès d'acide, mais facile à caractériser par l'addition d'acétate de sodium.)

La solution passe rapidement du vert pur au vert bleu, puis au gris. En suivant les progrès de la réaction sous le microscope, on voit la liqueur verte se remplir de cristaux rhombiques jaunes, puis ces cristaux s'allonger, se décolorer, et se transformer finalement en prismes ou en lames tout à fait incolores ; il semble qu'en même temps des bulles de gaz se dégagent.

(1) *Comptes rendus*, août 1890. Equilibres et déplacements réciproques des alcalis volatils, p. 289 et 291.

Le produit de la réaction consiste en tétraméthylbenzidine; elle dérive de 2 molécules de diméthylaniline $\begin{matrix} C^6H^5Az(CH^3)^2 \\ C^6H^5Az(CH^3)^2 \end{matrix}$ par enlèvement de 2 atomes d'hydrogène et est représentée par $\left| \begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix} \right.$.

Comme on le voit, c'est, dans ce cas, le noyau benzénique qui est attaqué, tandis que dans la formation du violet de Paris, c'est le groupe CH^3 qui l'est et qui fournit le carbone méthanique nécessaire au développement de cette matière colorante.

Voici les conditions dans lesquelles il est convenable d'opérer : on dissout 20 parties de diméthylaniline dans 120 parties d'acide acétique à 8° et 160 parties d'eau ; puis on ajoute peu à peu 20 à 30 parties d'oxyde puce en évitant que la température dépasse 30 à 35°. La réaction est terminée au bout de cinq à dix minutes ; on filtre, on lave le produit à l'eau chaude, puis on le fait bouillir avec de l'eau pour éliminer toute trace de diméthylaniline ; on sèche et on purifie par cristallisation dans la benzine ou le pétrole ; pour obtenir le produit complètement incolore, il faut le faire cristalliser dans l'alcool ou l'éther.

Les eaux-mères de cette préparation, débarrassées de plomb par l'acide sulfurique, donnent encore, après neutralisation par l'ammoniaque, une certaine quantité de produit ; on en obtient en tout environ 40 0/0 du poids de la diméthylaniline employée.

Divers auteurs ont déjà signalé la formation de la tétraméthylbenzidine au moyen de la diméthylaniline, mais le procédé que je viens d'indiquer a l'avantage de donner, en peu d'instants, ce produit à l'état de pureté et en grande abondance.

La tétraméthylbenzidine et surtout ses sels donnent, sous l'influence des agents oxydants (PbO^2, Fe^2Cl^6, bichromate, l'air lui-même), la couleur verte signalée plus haut ; une trace de cette base dissoute dans la quantité strictement nécessaire d'acide acétique donne naissance à une coloration vert-pré très intense, au contact de PbO^2.

On obtient cette couleur à l'état de pureté en ajoutant à une dissolution de 10 parties de base dans 7, 5 parties d'acide chlorhydrique et 200 parties d'eau, 60 parties de perchlorure de fer à 45° étendu de 540 parties d'eau.

Les premières gouttes d'oxydant donnent naissance à une coloration verte, qui devient ensuite orangée ; de cette solution se dépose, après deux ou trois heures, la matière verte à l'état de pureté absolue ; sous le microscope elle se présente sous la forme

de magnifiques cristaux sans mélange d'aucun corps. On filtre, on lave avec un peu d'eau pour éliminer le fer, puis avec de l'alcool, et enfin avec de l'alcool absolu et de l'éther. Ces précautions sont nécessaires à cause de l'altérabilité du produit.

Les eaux-mères, orangées, additionnées de sel marin et d'acétate de sodium en quantité telle que la liqueur soit à peine verte, déposent une nouvelle portion de cristaux. On en obtient en tout environ 70 0/0 du poids de la tétraméthylbenzidine employée.

En opérant avec des liqueurs plus concentrées, et avec un excès de chlorure de fer, on obtient un précipité orangé qui est une combinaison des deux produits; par des lavages prolongés avec de l'alcool, il est transformé en un sel vert qui renferme aussi du fer.

Les cristaux verts se dissolvent dans l'eau avec une très belle coloration vert-pré passant à l'orangé sous l'influence des acides; le sel marin précipite le corps vert de ses solutions; il en est de même des sels de zinc, qui forment avec lui une combinaison insoluble dans les liqueurs salées.

Ils sont solubles dans l'alcool, d'où l'éther les précipite.

Ce produit constitue une matière colorante : il teint, en effet, la soie en très beau vert; cette coloration disparaît rapidement, même à l'abri de l'air et de la lumière.

Le vert, en effet, est un corps d'une instabilité remarquable. Il n'existe qu'à l'état de sels (chlorhydrate dans la réaction du perchlorure de fer, acétate dans celle de PbO^2 et de l'acide acétique). Il est décomposé par le contact prolongé de l'eau froide et très rapidement par l'eau chaude; les solutions vertes se décolorent; en même temps il se forme un corps blanc insoluble. Il en est de même par l'addition d'un alcali qui détermine cette réaction avec formation d'eau oxygénée, dont la présence peut être constatée par l'acide chromique. La simple dessiccation des cristaux dans le vide sec entraîne leur décomposition au bout de quelques heures; ils se conservent mieux à l'air ordinaire.

Chauffés dans un tube au bain-marie ils se décolorent en perdant de l'eau et de l'acide chlorhydrique. La couleur verte n'est, dans aucun cas, ramenée par la neutralisation des liqueurs, mais elle se développe de nouveau si on les réoxyde par un peu d'oxyde puce.

Les analyses du produit cristallisé, séché rapidement dans le vide, et faites peu d'heures après sa préparation, pour éviter son altération, ont donné des chiffres se rapprochant très sensiblement de la formule $C^{16}H^{21}ClAz^2O$.

Le corps blanc auquel il donne naissance par sa décomposition spontanée ou par l'action des agents chimiques a été purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique faible, précipitation par l'ammoniaque et recristallisations dans la benzine et l'alcool; on obtient ainsi des cristaux incolores dont la forme, la solubilité dans les divers véhicules, le point de fusion et les réactions ont prouvé l'identité avec la tétraméthylbenzidine elle-même. On sépare en même temps un corps cireux qui n'a pas été étudié davantage, mais qui est évidemment un produit de transformation de cette base.

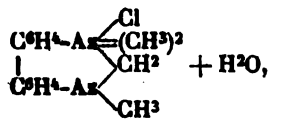
L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$C^{16}H^{21}ClAz^2O + NaHO = ClNa + \underbrace{C^{16}H^{20}Az^2}_{\text{Tétraméthylbenzidine.}} + H^2O + O,$$

oxygène actif dont on constate la présence, comme je l'ai dit plus haut, ou qui réagit sur une petite portion de la base, en donnant le corps cireux.

La transformation spontanée du corps vert en tétraméthylbenzidine s'explique peut-être en admettant que le corps cireux est un produit chloré dérivé de la base.

Quant à la constitution du vert, elle peut être représentée par la formule suivante :



qui rend compte des faits observés, mais dont il est difficile de prouver l'exactitude à cause de l'altérabilité du corps. Cette interprétation est d'accord avec celle qu'a donnée M. Würster pour ses expériences relatives à la tétraméthylparaphénylènediamine.

La formation du corps vert par l'oxydation de la tétraméthylbenzidine et le retour du corps vert à cette base rendent indécis le point de savoir si dans l'oxydation de la diméthylaniline il se forme d'abord du vert qui, par décomposition, fournirait la tétraméthylbenzidine, ou si c'est cette base qui prend naissance d'abord et qui, par oxydation, produirait le vert.

La première hypothèse me paraît probable, d'après la marche de la réaction de l'oxyde puce sur l'acétate de diméthylaniline.

Je signale, dans une autre note, les colorations caractéristiques

qu'on obtient avec PbO^2 et diverses amines aromatiques. Il est intéressant de dire ici qu'avec la benzidine on obtient une belle couleur bleue, soluble dans l'eau, précipitable par le sel marin, et qui, elle aussi, est d'une grande instabilité ; elle donne rapidement des solutions qui régénèrent le bleu par oxydation, comme le vert est régénéré dans les solutions de tétraméthylbenzidine. On sait que M. Julius a obtenu avec la benzidine et le bichromate un corps bleu renfermant du chrome ; il est probable que ce corps est le chromate du bleu que j'ai obtenu avec le bioxyde de plomb.

(Collège de France, laboratoire de M. Schutzenberger.)

N° 9. — Réactions colorées des amines aromatiques ; par M. Ch. LAUTH.

J'ai montré récemment qu'en traitant l'acétate de diméthylaniline par le bioxyde de plomb on obtient une belle couleur verte très intense ; cette réaction appliquée à d'autres amines aromatiques donne, dans un grand nombre de cas, des colorations qu'il me paraît intéressant de signaler : en effet, elles sont d'une grande netteté et, comme une trace de produit suffit pour les développer, elles peuvent servir à caractériser les bases dont on n'aurait qu'une faible quantité à sa disposition.

Voici comment il convient d'opérer : on met dans le fond d'un verre à montre *une* goutte de l'amine à examiner ou, si elle est solide, une quantité égale de cristaux ; on y ajoute *dix* gouttes d'une solution renfermant 3 volumes d'acide acétique à 8° pour 7 volumes d'eau ; la base se dissout en général dans ces conditions ; d'ailleurs, il n'est pas nécessaire que la solution soit parfaite, les réactions colorées étant plus nettes avec un excès de base qu'avec un excès d'acide. Il est bon de faire simultanément l'expérience avec une solution *alcoolique* d'acide acétique à la même dilution ; certaines bases, en effet, sont insolubles dans l'acide acétique aqueux, et d'autre part on obtient parfois, en présence de l'alcool, des colorations spéciales dues à l'intervention de ses produits d'oxydation, de l'aldéhyde notamment ; les deux expériences se complètent donc et peuvent être envisagées comme un contrôle l'une de l'autre.

Sur les parois du verre à montre on répand quelques parcelles d'oxyde puce, puis, inclinant un instant le verre, on met la solution acétique en léger contact avec elles ; les colorations se manifestent instantanément ; il faut en suivre et en noter les développements ainsi que les modifications.

Voici parmi ces réactions colorées celles qui m'ont paru les plus caractéristiques; on remarquera les différences auxquelles donnent lieu la plupart des cas d'isoméries.

	En présence de l'eau.	En présence de l'alcool.
Aniline	Violet rouge très fugace, passe de suite au brun rouge.	Comme avec l'eau.
Monométhylaniline	Vert bleu, puis violet, bleu et olive.	Violet, violet rouge, olive.
Diméthylaniline	Orange, vert-pré, olive, gris.	Orangé, vert.
Monoéthylaniline	Vert bleu, bleu, violet, olive.	Violet, violet noir, olive.
Diéthylaniline	Orangé vif, jaune.	Jaune verdâtre.
Benzylaniline	Brun rouge, violet rougeâtre, gris.	Gris jaune, vert.
Méthylbenzylaniline	Orangé, jaune verdâtre gris.	Vert vif, vert bleu, violet.
Ethylbenzylaniline	Orangé.	Olive, vert vif, olive.
Diphénylamine	Gris violacé très peu intense.	Vert vif, olive.
Méthyldiphénylamine	Rouge fuchsine, violacé, brun.	Brun violacé.
Paratoluidine	Rouge sang vif, rouge brun.	Rouge sang vif.
Orthotoluidine	Vert-dragon, violet.	Violet rouge, violet brun, orseille.
Diméthylparatoluidine	Brun vert, jaune sale.	Brun vert, jaune sale.
Diméthylorthotoluidine	Rouge orangé vif, orangé brun.	Brun vert, olive.
Xylidines : « méta- ; β méta- ; Ortho- et para- mélangée.	Violet bleu, gris noir.	Violet très rouge, orseille.
Paraphénylène-diamine	Vert bleu vif, brun.	Vert bleu vif, brun.
Métaphénylène-diamine	Brun.	Brun.
Paraphénylène-diamine diméthylée.	Rouge fuchsine, violet bleu, violet noir.	Rouge fuchsine, violet bleu, bleu noir.
Métaphénylène-diamine diméthylée.	Brun jaune peu intense.	Brun jaune.
Toluylène-diamine (du binitro).	Brun rouge vif.	Brun rouge vif.
Naphtylamine α	Violet bleu très peu intense.	Violet bleu très peu intense.
Naphtylamine β	Brun jaune très peu intense.	Brun rougeâtre très peu intense.
Diméthylnaphtylamine α	Rouge garance vif, blanc opaque.	Rouge garance peu soluble.
Benzidine	Bleu intense très pur, violet, rouge.	Solution jaune, précipité bleu.
Tétraméthylbenzidine	Vert-pré (orangé en présence d'un excès d'acide).	Vert-pré.
Orthoanisidine diméthylée.	Rouge fuchsine violet, violet sale.	Gris vert, olive.
Métaanisidine diméthylée	Brun jaune.	Brun jaune.

(Collège de France, laboratoire de M. Schutzenberger.)

N° 10. — Nouveau procédé de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau; par M. G. LINOSSIER.

J'emploie depuis plusieurs années, pour le dosage de l'oxygène dissous, un procédé qui m'a toujours fourni très simplement d'excellents résultats. Le principe en est le suivant : l'oxygène est absorbé par du tartrate ferreux en solution alcaline, ajouté goutte à goutte à l'eau examinée, colorée avec un peu de phénosafranine. Dès que l'oxygène libre a complètement disparu, la première

goutte de sel ferreux ajoutée en excès provoque la décoloration du liquide.

Voici maintenant les détails de l'opération :

Dans un flacon d'un demi-litre, muni à sa partie inférieure d'un robinet de verre, on introduit environ 400 centimètres cubes de mercure, puis 20 centimètres cubes de soude à 36° Baumé, 20 centimètres cubes d'une solution à 20 0/0 de sel de Seignette, une goutte ou deux d'une solution alcoolique de phénosafranine (1), et enfin de l'eau jusqu'à ce qu'il soit entièrement rempli.

Cela fait, on enfonce dans le goulot, en ayant soin de n'emprisonner dans le flacon aucune bulle d'air, un bouchon de caoutchouc percé de deux trous : l'un laisse passer la douille d'une burette de Mohr préalablement remplie d'une dissolution titrée de sulfate ferreux ; l'autre livre passage à la douille effilée d'un entonnoir à robinet destiné à l'introduction de l'eau. Cette douille a été remplie d'avance jusqu'au niveau du robinet avec un peu de l'eau à analyser.

Au lieu d'un entonnoir à robinet, on peut se servir, comme l'a indiqué M. Schutzenberger, d'un simple tube effilé à sa partie inférieure ; on en ferme dans ce cas l'extrémité supérieure avec un court tube de caoutchouc dont la lumière est obstruée par un fragment de baguette de verre.

L'appareil ainsi disposé, on ouvre le robinet inférieur : il ne doit pas, si le bouchon de caoutchouc est bien ajusté, s'écouler une seule goutte de mercure ; le flacon constitue en effet une sorte de baromètre tronqué que la pression atmosphérique maintient exactement rempli. On laisse tomber ensuite avec précaution de la burette la solution titrée de sulfate ferreux jusqu'à ce que disparaisse la teinte rose de la phénosafranine. Une quantité équivalente de mercure s'écoule par le robinet inférieur (2).

L'appareil est alors au point : on mesure dans une pipette jaugée 50 centimètres cubes de l'eau à analyser, et on l'introduit dans le flacon par l'entonnoir à robinet, en ayant soin de ne laisser pénétrer aucune bulle d'air : sous l'influence de l'oxygène dissous dans l'eau, la coloration rose de la safranine reparaît, et il ne reste plus, pour terminer le dosage, qu'à laisser couler de la burette la solution titrée de sulfate ferreux jusqu'à ce qu'elle disparaisse à nouveau. Comme les liquides qui réagissent reposent sur un fond

(1) On obtient par l'emploi de la phénosafranine pure un virage bien plus net qu'avec les safranines commerciales.

(2) M. Blarez a utilisé pour le dosage de l'oxygène dissous par le procédé de Mohr un appareil analogue. (*Journal de pharmacie et de chimie.*)

mobile de mercure, rien n'est plus facile que de les mélanger intimement, bien que l'appareil soit exactement rempli, par une simple agitation du flacon.

L'appareil est, l'opération terminée, prêt pour un nouveau dosage, sans qu'il soit nécessaire d'y introduire à nouveau ni tartrate, ni soude, ni safranine : il suffit de faire pénétrer par l'entonnoir à robinet 50 nouveaux centimètres cubes de l'eau à analyser, puis de laisser couler de la burette la quantité de sulfate ferreux nécessaire pour détruire la coloration rose de la phénosafranine qui a reparu au contact de l'eau aérée. Le nombre des dosages que l'on peut ainsi faire successivement sans ouvrir l'appareil n'est limité que par la capacité du flacon.

Si l'on fait ainsi, dans le même appareil, une série continue d'analyses portant sur la même eau, on constate que la première et quelquefois la seconde fournissent un résultat très légèrement plus faible que les suivantes : celles-ci sont, par contre, d'une concordance absolue. Il sera donc bon, pour obtenir du procédé toute la précision dont il est susceptible, de faire successivement avec la même eau trois essais, et de prendre comme base du calcul la quantité de sel ferreux employée dans le troisième. L'opération, l'appareil une fois monté, est si rapide que la perte de temps occasionnée par ces dosages répétés est insignifiante. Je me hâte d'ailleurs d'ajouter que la différence entre les quantités de solution titrée employées dans la première expérience et les suivantes ne dépasse généralement pas une goutte.

Pour le calcul des résultats, on ne peut, comme dans la méthode de Mohr, admettre que la quantité d'oxygène dissous dans l'eau est celle qui transformerait en sel ferrique le poids de sel ferreux écoulé de la burette : les nombres qui résulteraient d'un tel calcul seraient sensiblement inférieurs à ceux que fournit l'extraction des gaz de l'eau par la pompe à mercure ; mais il y a un rapport rigoureusement constant entre la quantité de sel ferreux employé et la quantité d'oxygène dissous dans l'eau, à la seule condition d'introduire toujours dans l'appareil la même proportion de soude et de sel de Seignette. C'est-à-dire que, si, en opérant comme il a été dit ci-dessus sur 50 centimètres cubes d'eau aérée, on a dû employer, pour amener la décoloration de la safranine, 5 centimètres cubes de la solution ferreuse, 25 centimètres cubes de la même eau exigeront exactement $2^{cc},5$ de la même solution ; 20 centimètres cubes d'eau, 2 centimètres cubes de solution, etc.

Il en résulte qu'on peut déterminer très exactement par le procédé que je propose la teneur en oxygène libre d'une eau quel-

conque, à la condition d'avoir préalablement titré la solution de sulfate ferreux avec une solution d'oxygène d'une richesse connue. L'opération du titrage sera conduite identiquement comme un dosage ordinaire ; comme solution titrée d'oxygène, il est commode de recourir à l'eau saturée d'air par agitation prolongée au contact de l'atmosphère. En se reportant aux tables de solubilité de l'oxygène, il est facile, connaissant la température de l'eau et la hauteur barométrique, de calculer la quantité d'oxygène en dissolution dans une telle eau, et, sachant la quantité de la solution ferreuse que l'on a dû employer pour absorber l'oxygène de 50 centimètres cubes de cette eau, de calculer le titre de cette solution.

Je rappelle que M. Raulin a le premier utilisé l'eau saturée d'air pour titrer l'hydrosulfite de sodium destiné au dosage de l'oxygène dissous par la méthode de Schützenberger. Dans le cas actuel, il n'est pas nécessaire, comme dans cette méthode, de titrer à nouveau la liqueur avant chaque expérience. La solution de sulfate ferreux conserve en effet longtemps son titre, à la double condition de l'acidifier fortement avec l'acide sulfurique, et de la conserver sous une couche d'huile dans un flacon analogue aux pissettes à eau distillée en usage dans tous les laboratoires. La solution que j'emploie renferme par litre 3 grammes environ de sulfate ferreux cristallisé et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique.

Les nitrates et les nitrites, qui exercent, sur la plupart des procédés de dosage de l'oxygène dissous, une influence fâcheuse, ne troublent en rien l'analyse. Parmi les matières organiques, seules celles qui, comme le glucose, possèdent une action réductrice énergique sont un obstacle au dosage; mais on a pu ajouter à l'eau à expertiser de l'urine, de l'albumine, une infusion de terre végétale, sans modifier en rien les résultats. J'ajoute que l'appareil que j'ai décrit plus haut se prête très bien au dosage de l'oxygène dissous par le procédé de Schützenberger, dont il permet de simplifier notablement les manipulations, et est en général très commode pour réaliser tous les dosages ou réactions qui doivent être effectués à l'abri de l'air.

(Faculté de médecine de Lyon.)

N° 11. — Note complémentaire sur un procédé pour identifier le chlore libre et sur la recherche des chlorures en présence des bromures et des iodures; par **M. G. DENIGÈS.**

J'ai publié récemment ici (*Bull. de la Soc. chim.*, 20 octobre 1890) une méthode pour caractériser d'une manière sûre et pratique le

brome et surtout le chlore libres, et, par suite, pouvant servir à la recherche simultanée des sels haloïdes, dont il est toujours aisé de mettre le métalloïde en liberté.

J'ai utilisé dans ce but la transformation facile du chlore et du brome libres en hypochlorite et hypobromite au contact des alcalis, et la propriété qu'ont les premiers de ces sels de donner une coloration rouge violacé, les seconds un précipité jaune orangé avec une solution aqueuse d'aniline.

Poursuivant l'étude de cette méthode d'analyse en ce qui concerne le chlore, le seul halogène difficile à identifier, j'ai essayé les diverses réactions données par l'aniline en présence des hypochlorites et de substances variées, et je me suis arrêté à la réaction du phénate d'aniline indiquée par M. Jacquemin, aussi sensible pour les hypochlorites que pour l'aniline, et qui, bien réglementée, donne les meilleurs résultats dans le cas qui nous occupe.

Le réactif que j'emploie est fait en dissolvant dans 1 litre d'eau et sans alcool 40 grammes de phénol et 5 centimètres cubes d'aniline. Quelques centimètres cubes de ce réactif, chauffés jusqu'au voisinage de l'ébullition, puis additionnés de très petites quantités d'hypochlorite, fortement alcalinisé par la soude, donnent immédiatement une belle coloration bleue.

Or, si dans une atmosphère renfermant du chlore libre on trempe une baguette de verre à boule imbibée de lessive des savonniers, il se produit suffisamment d'hypochlorite pour donner la réaction bleue d'une manière extrêmement nette.

En combinant cette réaction avec les indications données dans ma précédente note, on aura deux moyens sûrs pour caractériser aisément le chlore mis lui-même en liberté par une des méthodes connues, en particulier avec le permanganate de potasse et l'acide sulfurique après élimination du brome et de l'iode par le chromate de potasse et l'acide sulfurique.

Je dois ajouter que la réaction que j'indique aujourd'hui est, beaucoup plus que la réaction à l'aniline seule, indépendante des petites quantités de brome qui peuvent se trouver avec le chlore après élimination imparfaite du premier, elle est aussi beaucoup plus rapide à se produire.

Cependant la coloration violacée obtenue par les hypochlorites et l'eau d'aniline, et qui tend à devenir brune par le temps, passe également au bleu, surtout à chaud, sous l'influence d'un volume double d'eau saturée de phénol.

Cette coloration bleue est très stable; elle passe au rouge sous

l'influence des acides et revient au bleu, quoique un peu altérée, par l'addition d'une quantité suffisante d'alcali.

Il importe enfin, pour réussir les réactions dans l'une et l'autre note, de faire usage de lessive de soude concentrée renfermant 30 à 40 0/0 d'alcali. Celle dite des savonniers convient très bien pour cet usage.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Changement de volume lors de la dissolution des sels dans l'eau; G. C. SCHMIDT (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 35). — Lorsqu'un sel entre en dissolution dans l'eau, il y a toujours contraction, en sorte que la molécule dissoute occupe un volume plus faible qu'à l'état solide.

Le volume moléculaire V du sel en solution peut être calculé par la formule

$$V = \frac{a - \alpha}{d} - \frac{a}{\delta}$$

où α est le poids moléculaire du sel anhydre, a le poids de l'eau contenue dans chaque molécule du sel dissous, d la densité de la solution saline, δ celle de l'eau. Si p est le poids de sel anhydre contenu dans 100 grammes de solution, on a

$$a = \frac{\alpha(100 - p)}{p}.$$

L'auteur dit qu'on peut en conclure que la concentration diminuant, le volume moléculaire diminue en tendant vers une certaine valeur limite. Il fait voir, par des tableaux, l'existence de cette limite pour deux exemples : chlorure de potassium, $V_0 = 29.97$, saccharose, $V_0 = 209.83$ (vers 18°). Il pense que ce fait est dû, pour un sel électrolyte comme KCl, à une dissociation de celui-ci en ses ions (potasse et acide chlorhydrique), et pour un corps non électrolyte comme le sucre, à une sorte de dépolymérisation.

M. Arrhenius a fait voir qu'en solution diluée le volume moléculaire d'un électrolyte est une fonction linéaire de ceux de ses

ions. Si l'on dissout dans l'eau un électrolyte dont les ions sont x et y, le volume de la solution devient $1 + ax + by$, où a et b sont des constantes spécifiques pour x et y, mais indépendantes l'une de l'autre. On aura de même, pour une solution d'un second électrolyte, le volume $1 + a'x' + b'y'$. Si maintenant on compare des solutions renfermant poids équivalents de chaque électrolyte, les volumes moléculaires de chacun d'eux en solution seront respectivement $a + b$ et $a' + b'$. Dans le cas où les deux sels ont un ion commun, on a $a = a'$ ou $b = b'$ et $b - b'$ ou $a - a' =$ constante.

L'auteur donne un tableau des volumes moléculaires de nombreux sels; la loi se vérifie presque toujours. Ainsi, en volumes moléculaires,

$$KCl-KI=KI-NaI=KAzO^3-NaAzO^3=KC^2H^3O-Na^2C^2H^3O^2=10$$

sensiblement, et

$$K^2SO^4-Na^2SO^4=19,69,$$

c'est-à-dire le double. De même

$$KCl-KI=NaCl-NaI=LiCl-LiI=-20.$$

L. B.

Affinité résiduelle dans les sels inorganiques; B. LACHOWICZ (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 884). — Beaucoup de bases organiques donnent des précipités définis lorsqu'on les agite au contact de solutions de sels de métaux lourds; le signe * dans le tableau suivant indique les cas où il en est ainsi :

	Pipéridine.	Pyridine.	Quinoléine.	Aniline.	o.-Toluidine.	p.-Toluidine.	β-Naphtylamine.	α-Naphtylamine.	Phénylhydrazine.	Méthylaniline.	Diméthylaniline.	Xylidine.
Azotate d'argent	*	*	*	*	*	*	*					
Chlorure cuivrique	*	*					*	*				
Chlorure mercurique		*	*		*		*			traces	*	
Sulfate cuivrique			*		*	*						
Sulfate de zinc									*			
Sulfate de magnésium									*			
Azotate cuivrique						*						
Azotate de plomb			*		*	*					*	*
Chlorure de nickel			*									
Chlorure de cadmium					*	*						

Il semble résulter des observations de l'auteur que les sels des

métaux lourds à acides forts se combinent avec les bases organiques en donnant lieu à des produits définis analogues aux sels métalliques ammoniacaux. Les divers sels formés par un même acide ont pour les bases organiques une affinité qui varie en raison inverse de la basicité du métal et en raison inverse de la chaleur de formation du sel. L. B.

Perfectionnements dans la construction des joints et robinets gardant le vide; W. A. SHENSTONE (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 958). — L'auteur, d'accord avec M. J.-T. Cundall, propose de raccorder deux portions de tubes verticaux placés l'un au-dessous de l'autre, au moyen d'un joint conique rodé à l'émeri; ce joint est noyé extérieurement par un liquide convenablement choisi placé dans une coupe qui entoure le joint. Il décrit ensuite un joint plus compliqué, mais fondé sur le même principe : la fermeture hydraulique est ici double, intérieure aussi bien qu'extérieure, en sorte que l'appareil tient aussi bien la pression que le vide. Nous ne pouvons ici que renvoyer aux figures du mémoire original. L'auteur décrit encore un modèle de robinet disposé d'une manière analogue. L. B.

Étude des conditions de formation de l'eau oxygénée aux dépens de l'éther; W. R. DUNSTAN et **T. S. DYMOND** (II) (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 988). — Les auteurs avaient observé précédemment (*Ibid.*, p. 574; *Bull.*, 3e sér., t. **4**, p. 653) que, sous l'influence de la lumière solaire faible ou de la lumière électrique, l'éther *parfaitement pur* mis au contact de l'eau et de l'air ne fournit pas d'eau oxygénée. Ils ont cette fois opéré en remplaçant l'air par l'oxygène pur et exposant les vases pendant plusieurs mois d'été aux rayons solaires, la température pouvant s'élever jusqu'à 50-56°. Dans ces conditions, la production d'eau oxygénée a lieu et en même temps l'éther fournit des produits d'oxydation, tels que l'aldéhyde et l'acide acétique.

Si l'on étudie de même l'influence de la lumière solaire sur l'eau acidulée par l'acide sulfurique, au contact de l'oxygène, on remarque, contrairement à l'assertion de M. Richardson, qu'il ne s'engendre pas d'eau oxygénée. L. B.

Note préliminaire sur la vitesse d'halogénisation des carbures de la série grasse; M. WILDERMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3174). — L'auteur a fait un grand nombre d'expériences sur la vitesse de substitution du brome (ou

du chlore) dans les hydrocarbures ou leurs dérivés bromés (ou chlorés). Le travail n'est pas encore terminé, mais l'auteur est en mesure de formuler la loi suivante :

A mesure que le carbone électro-positif se trouve davantage neutralisé par l'introduction d'éléments électro-négatifs, on constate un ralentissement progressif de la vitesse de substitution des halogènes.

Il en résulte évidemment cette conséquence que :

Plus considérable est la partie électro-positive dans un dérivé halogéné, plus grande est la vitesse de substitution des halogènes qu'on cherche à y introduire.

Bien entendu, les vitesses de substitution dépendent aussi de la constitution chimique et des propriétés physiques des corps.

L. B.

Dédoublement catalytique de l'azotite d'ammonium ; O. LOEW (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3018). — L'auteur a observé qu'une solution très étendue (4 à 5 0/0) d'azotite d'ammonium ne se décompose que très lentement, même à l'ébullition. Mais si l'on ajoute de la mousse de platine, la décomposition se produit aussitôt, même à la température ordinaire ; au début, il se dégage un peu d'oxyde azotique en même temps que l'azote ; bientôt ce dernier gaz se dégage à l'état de pureté.

Il y a lieu de remarquer que, suivant l'observation de l'auteur (*Ibid.*, p. 1443), en présence des bases énergiques, la réaction inverse a lieu : dans ces conditions, sous l'influence de la mousse de platine, l'azote de l'air est absorbé ; il se fait de l'ammoniaque et un azotite.

L. B.

Démonstration spectroscopique de l'existence, dans le tellure, l'antimoine et le cuivre, de traces d'un nouvel élément appartenant à la onzième ligne du tableau de Mendéléeff ; A. GRÜNWALD (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 829-861). — L'auteur trouve qu'il y a coïncidence entre certaines raies dans la partie ultra-violette des spectres du tellure, de l'antimoine et du cuivre, et est amené à croire que ces raies sont dues à une impureté du tellure qui, au cours des opérations métallurgiques, passerait au sein de l'antimoine ou du cuivre. Si l'on multiplie les longueurs données relatives à la plupart de ces raies par le facteur 11/10, on retombe sur des raies appartenant à l'élément primordial *b* du spectre de l'eau, ce qui, d'après une loi découverte par l'auteur (*Ibid.*, t. **8**, p. 650, et t. **9**, p. 956) indiquerait que le corps problématique appartient à la

11e série de Mendéléeff. Les éléments connus de cette série n'offrant pas les raies en question, le corps serait un terme nouveau, ayant pour poids atomique 212 environ, peut-être l'*austriacum* de M. Brauner. Ce corps serait sans doute analogue à l'antimoine et au tellure ; il jouerait vis-à-vis du cuivre le rôle de métalloïde.

L. B.

Sur le partage de l'acide sulfhydrique entre les métaux de deux sels dissous ; G. CHESNEAU (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 269). — Dans la précipitation incomplète par l'acide sulfhydrique des azotates de cuivre et de plomb dissous à poids équivalents égaux, la répartition de l'hydrogène sulfuré entre les deux métaux se fait dans le sens indiqué par les chaleurs de formation des sulfures, et varie progressivement avec la quantité d'hydrogène sulfuré. Quand on ne filtre pas la solution immédiatement, le rapport du cuivre au plomb précipités varie avec le temps ; il décroît d'abord, atteint un minimum au bout de quelques minutes, puis augmente lentement.

P. A.

Action réciproque des sels haloïdes alcalins et mercureux ; A. DITTE (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1330). - Le chlorure mercureux et le cyanure de potassium donnent immédiatement à froid du mercure libre, du cyanure double mercurico-potassique et du chlorure de potassium. Avec l'iodure de potassium, la réaction est analogue, et dans les deux cas elle est exothermique ($2 \times 11^{cal},8$ dans le premier cas, $2 \times 12^{cal},1$ dans le second).

Le bromure et le chlorure de potassium donnent lieu, au contraire, à des réactions endothermiques (respectivement $-2 \times 8^{cal},9$ et $-2 \times 10^{cal},3$).

Le bromure mercureux est immédiatement décomposé à froid par le cyanure de potassium ($2 \times 7^{cal},7$) et par l'iodure ($2 \times 4^{cal},3$) ; mais, avec le bromure de potassium, la réaction est endothermique ($-2 \times 6^{cal},2$) ; il en est de même avec le chlorure de potassium.

L'iodure mercureux est encore attaqué par le cyanure de potassium, mais il faut chauffer, et le dégagement de chaleur n'est plus que de $2 \times 2^{cal},8$. Avec le bromure et le chlorure potassiques, il ne pourra plus y avoir échange de bases, partant plus de sels doubles. On aura les réactions

$$Hg^2I^2 + 2KBr = HgI^2 + 2KBr + Hg - 2 \times 6^{cal},8$$
$$Hg^2I^2 + 2KCl = HgI^2 + 2KCl + Hg - 2 \times 7^{cal},8.$$

P. A.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la combinaison du pentafluorure de phosphore avec l'acide hypoazotique; E. TASSEL (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1264). — Tandis que le perchlorure de phosphore donne avec le peroxyde d'azote un produit de substitution, le pentafluorure donne avec le même corps un produit d'addition AzO^2PFl^5.

Ce nouveau corps se présente sous forme de cristaux blancs allongés, fumant à l'air, lorsqu'on fait passer du gaz perfluorure de phosphore dans une série de tubes en U refroidis à — 10° et contenant du peroxyde d'azote.

Ce composé d'addition est fort instable et se dissocie à la température et à la pression ordinaires. La chaleur le dédouble totalement en ses constituants. P. A.

Sur les combinaisons métallo-diammoniques; S. M. JÖRGENSEN [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 440-460]. — SELS ÉTHYLÈNE-DIAMINE-DICHLOROPRASÉOCOBALTIQUES. — *Chloroplatinite* $[Cl^2.Co.(C^2H^4.Az^2H^4)^2.Cl]^2PtCl^2$. — On l'obtient en précipitant le chlorure correspondant par le chloroplatinite de potassium. Lamelles rhomboïdales microscopiques, brillantes, vert foncé, insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

Dithionate $[Cl^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2]^2S^2O^6$.

Bromure $Cl^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2.Br$. — Précipité cristallin vert, ayant au microscope le même aspect que le chlorure.

SELS ÉTHYLÈNE-DIAMINE-DIBROMOPRASÉOCOBALTIQUES. — *Bromure* $Br^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2.Br$. — On peut le préparer : 1° en évaporant à sec, au bain-marie, à deux reprises, le chlorure éthylène-diamine-dichloropraséocobaltique avec 5 fois son poids d'acide bromhydrique concentré, en séchant le résidu à 100° et en le lavant à l'eau froide, puis à l'alcool; 2° en triturant le chlorure éthylène-diamine-dichloropraséocobaltique avec la proportion convenable d'oxyde d'argent récemment précipité et avec de l'eau, filtrant et évaporant à sec en présence d'acide bromhydrique, enfin en séchant à 102-105° pendant vingt-quatre heures.

Petits cristaux vert-serin, ayant au microscope le même aspect que le chlorure d'où on est parti pour la préparation, soluble dans environ 25 parties d'eau froide, insoluble dans l'alcool absolu.

Réactions : acide chlorhydrique, rien; acide azotique, précipité cristallin vert; iodure de potassium solide, précipité cristallin brunâtre, formé de prismes hexagonaux microscopiques; bromoplatinate de sodium, précipité cristallin orangé; bromomercurate de potassium, précipité jaune verdâtre, à peine cristallin; dithionate de sodium, précipité cristallin vert-gazon; chromate de potassium, rien; ferrocyanure de potassium, coloration rouge sang très intense; ferricyanure de potassium, précipité cristallin vert olive.

Bromhydrate de bromure $Br^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2.Br.HBr.2H^2O$. — Larges lamelles brillantes, d'un vert émeraude, obtenues en dissolvant le sel précédent dans l'acide bromhydrique ($d = 1,46$) bouillant.

Azotate $Br^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2.AzO^3$. — On dissout le bromure dans l'acide sulfurique étendu, et on verse la solution dans 4 fois son volume d'acide azotique (étendu de 2 parties d'eau). Houppes cristallines brillantes, formées de lamelles orthorhombiques, dont la couleur est très voisine du vert de Schweinfurt. Ce sel est un peu soluble dans l'eau froide; la solution donne des précipités cristallins par le chlorure platinique, le chloromercurate de sodium et le dichromate de potassium.

Chloroplatinate $[Br^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2.Cl]^2PtCl^4.3H^2O$. — Aiguilles brillantes, d'un jaune verdâtre, un peu solubles dans l'eau, obtenues en précipitant l'azotate par le chlorure platinique.

Bromoplatinate $[Br^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2.Br]^2PtBr^4$. — On l'obtient au moyen du bromure et du bromoplatinate de sodium : étoiles microscopiques brillantes, d'un brun clair.

Bromomercurate $Br^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2Br.HgBr^2$. — Par le bromure et le bromomercurate de potassium. Précipité cristallin, grenu, d'un jaune verdâtre.

Dithionate $[Br^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2]^2S^2O^6$. — Par le bromure et le dithionate de sodium. Lamelles rhomboïdales, microscopiques, vert-gazon, très peu solubles dans l'eau, solubles en rouge dans la soude faible.

Sels éthylène-diamine-dichloroviolé̂ocobaltiques. — *Chlorure* $Cl^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2.Cl$. — On dissout le chlorure éthylène-diamine-dichloropraséocobaltique dans 10 fois son poids d'eau; on évapore à sec au bain-marie et on sèche le résidu à 102-103°; on lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau de lavage soit colorée en violet, puis à l'alcool, et on sèche à la température ordinaire.

Poudre violette, amorphe, soluble dans l'eau en violet, insoluble dans l'alcool; l'alcool éthéré le précipite de la solution

aqueuse en aiguilles microscopiques. La solution aqueuse abandonnée à elle-même se transforme peu à peu en sel roséocobaltique; cette transformation est rapide en solution chlorhydrique et à la température de 100°.

Réactions : acide azotique étendu, précipité cristallin violet; acide chlorhydrique, rien; acide bromhydrique, rien; iodure de potassium solide, précipité cristallin violet foncé; bromure de potassium solide, précipité cristallin violet; chlorure platinique, précipité cristallin violet; chlorure platinique, précipité brillant violet; chloromercurate de sodium, précipité cristallin; dithionate de sodium, précipité cristallin violet; dichromate de potassium, précipité cristallin brun; ferrocyanure de potassium, coloration rouge sang; ferricyanure, rien; acide hydrofluosilicique, rien; sulfate d'ammonium, rien; chromate de potassium, rien.

Chloroplatinate $[Cl^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2Cl]^2PtCl^4$. — Précipité cristallin violet, obtenu par le chlorure et le chlorure platinique.

Chloroplatinite $[Cl^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2Cl]^2PtCl^2$. — Lamelles rhomboïdales microscopiques, brillantes, violettes.

Chloromercurate $Cl^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2.Cl\text{-}HgCl^2$. — Houppes cristallines lilas, très peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Azotate $Cl^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2AzO^3$. — Précipité violet, formé de prismes microscopiques; ce sel se décompose par ébullition avec l'eau, en donnant un liquide rouge.

Dithionate $[Cl^2.Co(C^2H^4.Az^2H^4)^2]^2S^2O^6$. — Prismes microscopiques violets, paraissant anorthiques.

Sels amine-éthylène-diamine-chloropurpuréocobaltiques. — *Chlorure* $Cl[Co.AzH^3.(C^2H^4Az^2H^4)^2]Cl^2.2H^2O$. — On dissout dans l'eau le chlorure éthylène-diamine-dichloropraséocobaltique, on y ajoute de l'ammoniaque et on évapore à sec au bain-marie; la masse gommeuse violette ainsi obtenue est reprise par l'eau tiède; la solution rose abandonne par la concentration à froid de grandes aiguilles rouge grenat, ayant la composition ci-dessus. Il faut éviter dans la préparation un excès d'ammoniaque, qui donnerait un sel lutéocobaltique. Ce sel est assez soluble dans l'eau; l'alcool le précipite de cette solution en prismes rectangulaires.

Réactions : dithionate de sodium, précipité rouge carmin; acide chlorhydrique, rien; acide bromhydrique, rien; acide azotique, rien; acide sulfurique, rien; acide hydrofluosilicique, précipité de longues aiguilles roses, se déposant lentement; chlorure platinique, précipité rouge foncé; chloroplatinite de potassium, précipité rouge carmin; chlorure mercurique, précipité huileux, rouge; chromate

de potassium, rien; dichromate, précipité cristallin d'un jaune d'or; ferro- et ferricyanure, coloration rouge sang.

Chloroplatinate $Cl[Co.AzH^3.(C^2H^4.Az^2H^4)^2]Cl^2.PtCl^4.H^2O$. — Aiguilles microscopiques, d'un rouge foncé, sans éclat, groupées en étoiles.

Chloroplatinite $Cl[Co.AzH^3(C^2H^4.Az^2H^4)^2]Cl^2.PtCl^2$. — Prismes microscopiques, rouge carmin, presque insolubles dans l'eau froide.

Azotate $Cl[Co.AzH^3(C^2H^4.Az^2H^4)^2].2AzO^3$. — Aiguilles rouge carmin pâle, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Dithionate $Cl[Co.AzH^3(C^2H^4.Az^2H^4)^2]S^2O^6$. — Poudre cristalline, rouge carmin foncé, formée de prismes microscopiques à 4 ou 6 pans. AD. F.

Un nouveau chloraurate de potassium anhydre; A. LAINER (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 220). — L'auteur prépare un chloraurate de potassium anhydre $AuCl^3.KCl$ en dissolvant l'or dans l'eau régale, ajoutant la quantité calculée de chlorure de potassium en solution aqueuse concentrée, et abandonnant le tout à la cristallisation sur de la chaux éteinte et de l'acide sulfurique. Le nouveau sel se dépose en aiguilles jaunes, brillantes, hexagonales, appartenant au système clinorhombique et présentant exactement les mêmes formes et les mêmes angles que le sel $2(AuCl^3.KCl) + H^2O$ décrit par Topsöe. AD. F.

Sur les oxyamidosulfonates et leur transformation en hypoazotites; E. DIVERS et **T. HAGA** (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 760). — Ces sels sont les sulfazidates de M. Fremy (*Ann. Chim. Phys.*, 3e s., t. **15**, p. 408), les sulfhydroxylamates de Claus (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **152**, p. 536, et t. **158**, p. 52 et 194), les hydroxylamine-monosulfonates de M. Raschig (*Ibid.*, t. **241**, p. 161-253; *Bull.*, t. **48**, p. 129 et 644, et t. **49**, p. 926).

Les auteurs ont d'abord répété la préparation de l'acide oxyamidosulfonique $AzH.OH.SO^3H$ du sel de sodium qui est incristallisable, du sel de potassium qui est bien cristallisé, ainsi que l'ont reconnu Fremy et Claus, mais qui, en réalité, contrairement aux observations de ces chimistes, renferme une molécule d'eau de cristallisation. Le sel potassique cristallisé est donc

$$AzH.OH.SO^3K + H^2O;$$

il s'effleurit lentement dans le vide sec. Les solutions offrent une grande tendance à la sursaturation. Bien sec, le sel se conserve

aisément ; mais s'il est humide, il ne tarde pas à se décomposer en fournissant entre autres produits du sulfate d'hydroxylamine. Le sel se détruit, du reste, avec boursouflement au-dessous de 100°.

M. Fremy a décrit sommairement un sel dibarytique ; ce sel, préparé suivant ses indications, est cristallin, presque insoluble ; sa réaction est alcaline. D'après l'analyse, ce sel basique a pour formule $Ba<^{AzOH.SO^3}_{AzOH.SO^3}>Ba + H^2O$ (1). Traité par la quantité convenable d'acide sulfurique, ce sel fournit une solution du sel neutre, laquelle, évaporée à froid dans le vide sec, abandonne celui-ci en petits cristaux quadratiques, tabulaires ou prismatiques, durs, très solubles, de composition $(AzH.OH.SO^3)^2Ba + H^2O$. Un peu au-dessous de 100°, ce sel se décompose brusquement avec dégagement de gaz et formation de sulfate de baryum.

Les auteurs étudient ensuite la décomposition par l'eau de l'acide oxyamidosulfonique ; ce corps est assez stable à froid, comme l'a remarqué M. Fremy, mais à chaud la solution se décompose rapidement en formant de l'acide sulfurique et du sulfate d'hydroxylamine (ou du bisulfate de cette base) :

$$AzH.OH.SO^3H + H^2O = AzH^3OH.SO^4H.$$

Les alcalis ou les terres alcalines en solution décomposent rapidement, même à froid, les oxyamidosulfonates en fournissant un sulfite et un hypoazotite ; la réaction est très nette ; elle offre même un bon moyen de préparer les hypoazotites. Les auteurs admettent qu'il se fait d'abord un sel basique trimétallique

$$AzH.OH.SO^3K + 2KOH = AzK.OK.SO^3K + 2H^2O.$$
$$AzK.OK.SO^3K = SO^3K^2 + AzOK.$$

Les auteurs étudient ensuite l'action simultanée des lessives alcalines et d'un oxydant modéré comme l'oxyde cuivrique ; ils observent que si, à la solution alcalinisée du sel de potassium, on ajoute du sulfate de cuivre, il ne se dépose pas d'hydrate cuivrique à froid ; mais si l'on chauffe, il y a dépôt d'oxyde cuivreux, dégagement d'oxyde azoteux et oxydation de la moitié du soufre à l'état de sulfate :

$$2AzH.OH.SO^3K + 2CuO + 2KOH = SO^3K^2 + SO^4K^2 + Cu^2O + Az^2O + 3H^2O.$$

(1) Ne pourrait-on plutôt écrire ce sel (moins l'eau de cristallisation) $Ba<^{O.AzH.SO^2}_{O.AzH.SO^2}>Ba$, ou peut-être plus simplement, en divisant par deux la molécule, $HAz<^{SO^2}_{O}>Ba$? (*N. de la R.*)

Les sels d'argent ou de mercure agissent en solution alcaline à la façon de ceux de cuivre.

Les auteurs émettent l'opinion qu'il y a lieu de doubler la formule de l'acide hypoazoteux ; au lieu de O=Az-H, ils écrivent HO-Az=Az-OH, ce qui a fait le bihydroxylimidogène. L. B.

Sur un état allotropique de l'argent; A. S. A. FRANGE (*Rec. des travaux chim. des Pays-Bas,* 1890, t. **9**, p. 121-134). — M. Carey Lea a décrit diverses modifications de l'argent :

A. Argent soluble, rouge foncé en solution, lilas à l'état humide et vert bleu à l'état sec;

B. Modification insoluble de A ;

C. Argent couleur d'or, insoluble dans l'eau.

L'auteur a repris l'étude de la modification A et a porté ses recherches sur le liquide rouge et sur la matière solide contenue dans ce liquide.

Liquide rouge argentifère. — On dissout 50 grammes de nitrate d'argent dans 500 centimètres cubes d'eau distillée. On dissout, d'autre part, 280 grammes de citrate de sodium ordinaire dans 700 centimètres cubes d'eau et on mélange ces deux dernières solutions; le liquide jaune foncé obtenu est versé dans la solution argentique. Il se forme bientôt un précipité de citrate d'argent qui, réduit par le sel ferreux, devient rouge. La couleur rouge augmente de plus en plus et bientôt le précipité devient noir. Le mélange est agité et abandonné au repos.

Quand le précipité est déposé, on décante le liquide jaune foncé qui surnage. On divise le résidu avec un peu d'eau dans plusieurs vases et l'on ajoute enfin une plus grande quantité d'eau. Le précipité, d'abord noir, devient lilas clair et la matière passe manifestement à un état soluble. On laisse reposer quelques heures et l'on filtre dans un flacon partiellement rempli d'eau.

Le liquide obtenu est rouge clair et transparent. Il se décompose spontanément et laisse déposer une poudre noire. Cette décomposition se produit aussi par les acides, les alcalis, la poudre de quartz, le graphite, etc., ce qui semble indiquer un état colloïdal.

Le liquide, soumis à la dialyse, ne laisse pas passer d'argent à travers la membrane du dialyseur. Un cône de lumière dirigé dans le liquide ne présente pas d'ondulations et n'est pas polarisé, mais un peu d'azotate de potassium ajouté au liquide produit immédiatement des ondulations dans le cône et la lumière émergente est

polarisée, ce qui, d'après M. Tyndall, prouve dans ce dernier cas la présence de particules solides en suspension. Le liquide rouge absorbe fortement la lumière. La chaleur et la lumière décomposent ce liquide et tout l'argent se dépose. La congélation donne un résultat analogue.

La teneur en argent de divers échantillons varie de $0^{gr},702$ à $4^{gr},75$ par litre. Ce dernier était sirupeux, avait la couleur du brome et se décomposait rapidement. Les solutions les plus étendues sont les plus stables.

Matière solide dissoute. — Le liquide obtenu par l'action du mélange de citrate de sodium et de sulfate ferreux sur l'azotate d'argent est filtré et le précipité est essoré à la trompe et redissous dans l'eau, on précipite alors la matière dissoute par une quantité juste suffisante d'azotate d'ammonium. On lave le dépôt par décantation avec de l'eau contenant de l'azotate d'ammonium jusqu'à élimination complète du fer. Le dépôt est enfin filtré et lavé à l'alcool à 90°, pour éliminer toute l'ammoniaque, puis séché dans un dessiccateur. Ce séchage est long et nécessite une division parfaite de la matière. Toutes ces manipulations doivent se faire dans l'obscurité.

Le produit est insoluble dans l'eau; les acides minéraux et l'acide acétique le changent en une poudre grise soluble dans l'acide azotique.

Le mercure donne un amalgame blanc.

La matière, étalée sur un verre et séchée, donne facilement un beau miroir métallique.

La teneur en argent de divers échantillons varie et est environ 96.20 à 98.06 0/0. Ce dernier échantillon calciné perd 1.27 0/0 de son poids, ce ne peut donc pas être de l'oxydule d'argent (Ag^4O), qui perd 3.56 0/0 de son poids.

De plus, la matière chauffée au rouge dans un courant d'acide carbonique pur et sec se transforme en argent ordinaire sans dégagement de gaz appréciable.

L'auteur résume ses résultats dans les thèses suivantes :

1° Le liquide rouge, obtenu par réduction du nitrate d'argent par le citrate ferreux, est une solution aqueuse d'argent colloïde;

2° L'argent colloïde tend à se transformer en argent ordinaire.

AD. F.

Sur un hyposulfate-chlorure de baryum; A. FOCK et **M. MLÜSS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3001). — Si l'on fait une solution renfermant molécules égales de chlorure de baryum et

d'hyposulfate de baryum, on trouve que cette liqueur dépose d'abord par évaporation de l'hyposulfate $BaS^2O^6.2H^2O$, puis un sel double $BaS^2O^6.BaCl^2.4H^2O$, enfin du chlorure $BaCl^2.2H^2O$. Le nouveau sel double cristallise en prismes anorthiques atteignant 7 millimètres de long sur $3^{mm},5$ d'épaisseur. On a

$$a : b : c = 0,672 : 1 : 0,6398 ; \alpha = 107°12' ; \beta = 98°11' ; \gamma = 90°57',5.$$

Faces $h^1\ g^1\ m\ o^1\ i^1\ p\ e^{1/2}$, rarement $b^{1/2}\ e^1$. L. B.

Sur quelques phosphates de lithine, de glucine, de plomb et d'urane; L. OUVRARD [*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1333; *Bull.* (3), t. **1**, p. 40]. — Le carbonate de *lithium* se dissout dans un quelconque des phosphates de potassium, avec ou sans addition de chlorure de potassium, et donne dans tous les cas le phosphate PhO^4Li^3 en cristaux orthorhombiques très nets présentant la face g^1 et formant un angle de 102°, si l'on prend pour base la face d'aplatissement.

Le *métaphosphate de sodium* donne avec le carbonate ou le chlorure de *lithium* le composé $Ph^2O^7Li^3Na$ en petits prismes aplatis, probablement clinorhombiques, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides.

Le *pyro-* et l'*orthophosphate de sodium* donnent, avec le carbonate, le phosphate ou le chlorure de *lithium*, le sel PhO^4Li^2Na, en prismes solubles dans les acides étendus. Avec un excès de carbonate de lithium, on a le phosphate PhO^4Li^3.

Le carbonate de *glucinium* ne donne, avec les *méta-*, *pyro-* et *orthophosphates* de potassium, qu'un seul sel PhO^4Gl^2K, en prismes orthorhombiques, à bissectrice aiguë positive, dont l'angle des axes est d'environ 30°.

Le *pyrophosphate de sodium* donne le composé PhO^4Gl^2Na, déjà obtenu par M. Wallroth et identique à la *béryllonite*.

L'*orthophosphate de sodium* donne le sel PhO^4GlNa^2 en lamelles nacrées à axes optiques très écartés.

Le *métaphosphate de potassium* dissout l'oxyde de *plomb* en donnant une masse d'un blanc nacré, de laquelle l'eau bouillante isole le *pyrophosphate* $Ph^2O^7Pb^2$, en prismes orthorhombiques, incolores, transparents, solubles dans les acides étendus. $D_{20} = 5,8$.

Le *métaphosphate de sodium* donne avec l'oxyde de plomb le composé $9Ph^2O^5.10PbO.8Na^2O$ en larges lamelles transparentes. S'il y a excès d'oxyde de plomb, on obtient le pyrophosphate $Ph^2O^7Pb^2$.

Le *pyrophosphate de sodium* fournit de petits prismes brillants,

transparents, facilement fusibles, très solubles dans les acides étendus PhO^4PbNa.

Le *métaphosphate de sodium* et le *sesquioxyde d'uranium* donnent le pyrophosphate $Ph^2O^7K^2(UO)^2$ en prismes orthorhombiques, jaunes, dichroïques, transparents, très réfringents. $D_{20} = 4,2$.

Le *phosphate de potassium* donne des cristaux orthorhombiques du phosphate $PhO^4K(UO)^2$.

L'*orthophosphate de potassium* fournit le sel $PhO^4K^2(UO)$ en gros prismes jaunes, dont les mâcles empêchent de déterminer le système.

L'*orthophosphate de sodium* donne, au contraire, le pyrophosphate $Ph^2O^7Na^2(UO)^2$ en prismes jaunes de soufre, brillants, clinorhombiques.

Enfin le *pyro-* et l'*orthophosphate de sodium* donnent le sel double $PhO^4Na^2(UO)$ en cristaux dendritiques. P. A.

Sur les phosphates doubles de titane, d'étain et de cuivre; L. OUVRARD (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 177). — *Titane.* — Le *métaphosphate de potassium* en excès donne avec l'acide titanique, par un refroidissement très lent, le composé $Ph^2O^5.TiO^2$ de MM. Hautefeuille et Margottet. Mais en augmentant la proportion d'acide titanique, on obtient un phosphotitanate $3Ph^2O^5.4TiO^2.K^2O$, isomorphe du sel de sodium $3Ph^2O^5.4TiO^2\ Na^2O$ obtenu par Wunder.

Le *pyro-* et l'*orthophosphate de potassium* donnent de gros cristaux, probablement clinorhombiques, ayant la composition $Ph^2O^5.2TiO^2.K^2O$. Par un excès d'acide titanique ou par addition de chlorure de potassium, on obtient du *rutile*.

Enfin le *pyro-* et l'*orthophosphate de sodium* ont donné, outre le sel de Wunder signalé plus haut, des prismes striés $4Ph^2O^5.3TiO^2.6Na^2O$.

Étain. — Dans des conditions analogues, on a obtenu les sels suivants : $3Ph^2O^5.4SnO^2.K^2O$, isomorphe du sel correspondant de titane ; $Ph^2O^5.2SnO^2.K^2O$; $Ph^2O^5.SnO^2$; $3Ph^2O^5.4SnO^2.Na^2O$ et $Ph^2O^5.SnO^2.Na^2O$; et enfin $4Ph^2O^5.3SnO^2.6Na^2O$.

Cuivre. — Le métaphosphate de potassium donne avec le cuivre ou son carbonate des prismes, probablement anorthiques, $3Ph^2O^5.8CuO.K^2O$, d'un bleu verdâtre.

Le *pyrophosphate de potassium* fournit des prismes bleu clair $Ph^2O^5.4CuO.K^2O$. Le même sel se forme quand on emploie l'*orthophophosphate* en excès. Si on augmente la proportion d'oxyde métallique, on obtient la *cuprite* Cu^2O.

Le *métaphosphate de sodium* donne le sel, déjà obtenu par M. Wallroth, $2Ph^2O^5.3CuO.3Na^2O$ ou $4Ph^2O^5 6CuO.6Na^2O$, et avec un excès d'oxyde de cuivre $Ph^2O^5.2CuO.Na^2O$. P. A.

Sur le sous-fluorure d'argent; GUNTZ (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1337). — Pfaundler a déjà analysé l'enduit jaune très adhérent qui se forme quand on chauffe du fluorure d'argent en solution dans un vase d'argent. Il a trouvé pour composition AgHO.AgFl.

En électrolysant du fluorure d'argent en solution saturée, au moyen d'électrodes d'argent, on obtient au pôle négatif, si le courant est intense, des paillettes cristallines ressemblant à de la limaille de bronze, d'une composition peu définie.

Mais en chauffant au bain-marie de l'argent très divisé avec une solution concentrée de fluorure d'argent, on constate que tout l'argent est transformé en sous-fluorure d'argent pur Ag^2Fl, si on n'a pas dépassé 90°. C'est une poudre cristalline, décomposable par l'eau en argent et fluorure d'argent. Ce corps est inaltérable à l'air sec. P. A.

Sur les états isomériques du sesquibromure de chrome. Sesquibromure bleu; A. RECOURA (*C. R.*, 1890, p. 1193). — On a vu dans un mémoire précédent (p. 376) que les cristaux verts du bromure hydraté $Cr^2Br^6.12H^2O$ donnent une solution verte d'abord, mais qui devient bientôt violette, cette liqueur violette constituant l'état stable, définitif de la dissolution. A l'état solide, au contraire, la variété verte est seule stable.

On est parvenu cependant à préparer le *sesquibromure bleu* cristallisé, qui a la même composition que le sel vert et qui, en solution, constitue la variété violette. On chauffe, à cet effet, une dissolution concentrée de sesquibromure vert (100 gr. de bromure dans 75 gr. d'eau). Dans la dissolution maintenue froide, on fait passer un courant de gaz bromhydrique jusqu'à saturation. La liqueur brunit et tient en suspension un précipité très fin, qu'on filtre à la trompe sur de la soie de verre. Le précipité, essoré sur des plaques poreuses dans l'air sec, constitue une poudre gris-bleu ayant pour composition $Cr^2Br^6.12H^2O$. C'est le sesquibromure bleu.

Ce sel est très hygroscopique, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, tandis que la variété verte est très soluble dans ce liquide. La dissolution dans l'eau dégage $+ 28^{cal},70$, tandis que le bromure vert ne dégage que $1^{cal},36$.

La neutralisation par la soude de la dissolution du sel bleu dé-

gage exactement la même quantité de chaleur que celle de la dissolution violette provenant de la transformation des dissolutions du bromure vert.

Le sesquioxyde de chrome précipité des solutions neutres ou bleues est la variété commune à tous les sels violets de chrome. On doit donc ranger ces deux bromures, vert et bleu, dans la catégorie des sels violets de chrome.

La transformation de la dissolution du bromure vert en dissolution violette dégage 23 calories, tandis que la transformation du bromure vert solide en bromure bleu solide absorbe $4^{cal},34$.

Donc le bromure vert constitue la forme la plus stable à l'état solide, tandis que c'est le bromure bleu qui est la forme stable du bromure dissous. Il en résulte : 1° que le sel bleu solide, chauffé quelque temps à 100°, se transforme en sel vert ; 2° que le sel bleu dissous, abandonné à la cristallisation, donne d'abord des aiguilles bleues, puis, quand l'eau a presque complètement disparu, des cristaux verts. P. A.

Sur le pyrosulfite d'ammonium ; A. FOCK et K. KLÜSS (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3149). — Ce sel s'obtient lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride sulfureux dans une solution concentrée d'ammoniaque en ayant soin d'éviter tout échauffement ; on arrête l'opération lorsque la liqueur a pris la teinte jaune caractéristique des pyrosulfites. On évapore dans le vide sur l'acide sulfurique et on obtient des cristaux incolores très déliquescents de pyrosulfite ou disulfite d'ammonium $S^2O^5(AzH^4)^2$; ce sel perd aisément de l'anhydride sulfureux lorsqu'on l'expose à l'air. Il n'est pas isomorphe avec le sel potassique $S^2O^5K^2$, mais il appartient au système orthorhombique : $a : b : c = 0,3939 : 1 : 0,477$ avec les faces $m\ g^1\ e^1$ et le clivage parfait g^1. L. B.

Sur l'hydrate type du sulfate d'aluminium neutre. Analyse d'un produit naturel ; P. MARGUERITE-DELACHARLONNY (*C. R.*, 1890. t. **111**, p. 229). — De l'analyse de deux échantillons de sulfate d'aluminium neutre naturel exposés dans le pavillon de la Bolivie à l'Exposition universelle de 1889, il résulte que le sulfate a pour composition $(SO^4)^3Al^2 + 16H^2O$, et non pas $18H^2O$ comme on l'admettait généralement. Cette même formule à 16 molécules avait été trouvée par l'auteur pour un produit préparé au laboratoire. P. A.

Monazite de l'Oural ; C.-W. BLOMSTRAND (*Journ. prakt. Chem.*, 2e série, t. **41**, p. 266). — L'auteur a analysé trois

échantillons de ce minéral en vue de déterminer si le thorium s'y trouve à l'état combiné ou à l'état de thorite simplement mélangée. Les formules auxquelles on est conduit sont très complexes; une faible partie du thorium est à l'état de phosphate, le reste à l'état de silicate.

I. $20[Ce,La]^2(PO^4)^2 + 2ThSiO^4 + 0,6R^2SiO^4 + 2,4H^2O$,

II. $20[Ce,La]^2(PO^4)^2 + Th^3(PO^4)^4 + 5,4ThSiO^4 + R^2SiO^4 + 4H^2O$,

III. $20[Ce,La]^2(PO^4)^2 + 1,2Th^3(PO^4)^4 + 7ThSiO^4 + 19R^2SiO^4 + 6H^2O$.

L. B.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Nouvelle méthode de dosage du soufre dans les sulfures inorganiques; P. JANNASCH [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 566]. — La méthode proposée par l'auteur est une simplification de celle qu'il a indiquée précédemment [*Bull.* (3), t. **3**, p. 764] pour l'analyse des pyrites. Elle consiste à griller les sulfures dans un courant d'oxygène en faisant barboter dans de l'eau de brome les produits de la combustion; on transforme ainsi tout le soufre en acide sulfurique.

Pour les détails de l'appareil, voir le mémoire original.

L'auteur termine en indiquant les résultats obtenus par cette méthode avec la blende, la chalcopyrite et la stibine. AD. F.

Action du sel de phosphore en fusion sur la silice et les silicates; J. HIRSCHWALD (*J. prakt. Ch.*, 2e série, t. **41**, p. 360). — L'insolubilité de la silice dans le sel de phosphore en fusion a été longtemps regardée comme un caractère distinctif de celle-ci. L'auteur fait d'abord remarquer qu'une perle de sel de phosphore, chauffée quelque temps au chalumeau, sans addition de substances étrangères, se trouble peu à peu en fournissant des cristaux qui, à un grossissement de 400 diamètres, apparaissent comme des doubles pyramides hexagonales. Les cristaux déjà signalés par M. Wunder (*Ibid.*, 2e série, t. **1er**, p. 460) sont sans doute constitués par du pyrophosphate de sodium. Il est possible qu'on les ait quelquefois confondus, dans les essais, avec de la silice non dissoute.

Au rouge vif, le métaphosphate de sodium dissout 2,55 0/0 de quartz pulvérisé; après refroidissement, il ne s'était pas formé des cristaux indiqués précédemment, mais des cristaux transparents en forme de fuseaux.

Beaucoup de silicates naturels se dissolvent entièrement dans le sel de phosphore, même lorsqu'ils sont en fragments. L'auteur donne une classification des silicates fondée sur la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils se dissolvent dans la perle de sel de phosphore lorsqu'ils ont été pulvérisés. En général, les minéraux non silicatés n'entrent pas en dissolution. L. B.

Dosage de l'antimoine au moyen de l'appareil de Marsh; A. van BYLERT (*D. ch.* G., t. **23**, p. 2968). — Ce procédé convient surtout pour doser l'antimoine contenu dans un alliage (exempt d'arsenic); on amalgame d'abord l'alliage avec un grand excès de mercure, on introduit l'amalgame liquide dans un appareil de Marsh au contact d'acide sulfurique étendu; l'attaque de l'antimoine n'a pas lieu. Mais si l'on ajoute de l'amalgame de sodium, il se fait par double décomposition de l'antimoniure de sodium, qui, au contact de l'eau acidulée, dégage une quantité équivalente d'antimoniure d'hydrogène.

L'appareil de Marsh est à 3 tubulures, l'une est en relation avec un appareil à anhydride carbonique (ou à hydrogène pur), celle du milieu reçoit un large tube qui sert à l'introduction des amalgames, enfin la troisième conduit au tube horizontal en verre peu fusible servant à la calcination du gaz, suivant la méthode ordinaire de recherche quantitative. On pèse environ $0^{gr},5$ de l'alliage à essayer et on dissout la prise d'essai dans 20 centimètres cubes de mercure chauffé à 60° dans un tube à essai fermé par un bouchon; on a soin d'agiter pour favoriser l'amalgamation. Après refroidissement on verse l'amalgame dans le flacon, on enfonce le tube médian de manière que son extrémité inférieure plonge dans le mercure chargé d'alliage, puis, par une des deux autres tubulures, on introduit 100 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 0/0. On fait alors passer un courant de gaz inerte pour que l'appareil soit entièrement purgé d'air, et on commence à porter au rouge le tube à calcination. On dissout alors $5^{gr},5$ de sodium dans 25 centimètres cubes de mercure et on projette par petites portions cet amalgame par le tube central. Le dégagement d'hydrogène plus ou moins antimonié commence aussitôt, le dépôt d'antimoine se fait dans le tube chauffé; on a soin d'agiter le flacon de temps en temps. Au bout d'une heure environ, le dégagement cesse; on purge une seconde fois l'appareil par un courant de gaz inerte et on éteint la grille. Il ne reste plus qu'à peser l'antimoine déposé dans le tube.

Il reste cependant dans le mercure une petite portion de l'antimoine (moins de 1 0/0 de l'antimoine total); pour ne pas le perdre,

on recueille le mercure et on le sèche avec du papier buvard. On le divise en deux parties à peu près égales; l'une d'elles est remise dans l'appareil de Marsh qu'on a nettoyé et additionné de 75 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 0/0. L'autre moitié est combinée avec 3 grammes de sodium, et l'amalgame formé introduit de nouveau goutte à goutte dans le flacon. On fait donc une seconde opération complémentaire, en procédant à peu près comme la première fois; elle fournit un faible dépôt d'antimoine qu'on ajoute à la partie principale.

Les essais faits par l'auteur ont donné des résultats très satisfaisants, surtout en ce qui concerne la séparation de l'antimoine d'avec l'étain. L. B.

Sur le déficit en azote dans l'analyse des composés de la guanidine et du biguanide par la méthode de Will et Varrentrapp; J. FREYDL (*Mon. f. Chem.*. t. **11**, p. 120). — Il résulte des expériences de l'auteur que le déficit en azote que l'on observe dans l'analyse des sels de guanidine ou de biguanide par la méthode de Will et Varrentrapp peut varier de 2,70 à 6,42 0/0 de la quantité qu'on devrait théoriquement obtenir. En faisant varier les conditions expérimentales de différentes façons, il est arrivé à cette conclusion que la principale cause de ce déficit est une combustion complète d'une partie de l'ammoniaque avec mise en liberté de la quantité d'azote correspondante. AD. F.

Nouveau procédé de détermination des matières minérales dans les sucres à l'aide de l'acide benzoïque; E. BOYER (*C.* R., 1890, t. **111**, p. 190). — Le procédé consiste à carboniser le sucre en présence d'un acide volatil, l'acide benzoïque. Dans ces conditions, les matières minérales du sucre sont obtenues sous leur forme naturelle, et non point transformées en sulfates comme dans le procédé de Scheibl, généralement suivi.

On pèse 5 grammes de sucre dans une capsule de platine; on l'humecte avec 1 centimètre cube d'eau distillée; on chauffe doucement pour caraméliser le sucre. On ajoute 2 centimètres cubes d'une solution de 25 grammes d'acide benzoïque dans 100 centimètres cubes d'alcool à 90°. On évapore au bain de sable doucement d'abord, puis plus fortement. Le charbon obtenu est volumineux, d'un noir brillant. Pour le brûler, on dépose la capsule à l'entrée d'un fourneau à moufle chauffé au rouge sombre. L'incinération est complète en une demi-heure. P. A.

Sur le dosage des sucres au moyen de la solution de carbonate cupropotassique (II); **H. OST** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3003). — Dans un mémoire antérieur (*Ibid.*, p. 1035; *Bull.*, 3e série, t. **4**, p. 463), l'auteur a recommandé à la place de la liqueur de Fehling l'emploi d'une solution aqueuse renfermant pour un litre, 23gr,5 de sulfate de cuivre cristallisé, 250 grammes de carbonate de potassium desséché, et 100 grammes de bicarbonate de potassium. Les principaux avantages de ce réactif sont les suivants : il se conserve indéfiniment ; il attaque moins le saccharose que ne le fait la liqueur de Fehling. Il est vrai qu'il faut prolonger l'ébullition plus longtemps qu'avec celle-ci, environ dix minutes ; mais cet inconvénient est compensé par la constance plus grande des résultats. De plus, la quantité d'oxyde cuivreux précipité est 1 1/2 à 2 fois plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, qu'avec la liqueur de Fehling, ce qui augmente la précision des dosages en poids. Enfin, le pouvoir réducteur du carbonate cupropotassique est assez différente pour chaque espèce de sucre, pour qu'on puisse arriver, avec son emploi, à séparer deux sucres différents dans un mélange.

Dans les essais volumétriques, la liqueur de carbonate cupropotassique convient parfaitement parce que, tant que le sucre est encore en excès, la liqueur reste incolore et ne jaunit pas comme dans le cas du tartrate ; l'indice est donc plus net.

Quant aux essais pondéraux faits avec la nouvelle liqueur, ils se font absolument suivant le procédé Soxhlet : on fait bouillir pendant dix minutes 50 centimètres cubes de la solution cuivrique renfermant 298mg,7 de cuivre, avec 25 centimètres cubes de la solution sucrée à essayer, on laisse refroidir, on recueille l'oxyde cuivreux sur un filtre d'amiante et on réduit par un courant d'hydrogène.

L'auteur a donné des tables étendues analogues à celles que MM. Allihn, Hönig, etc., ont dressées dans le cas de la liqueur de Fehling. Ces tables fournissent pour différents glucoses, les quantités de ceux-ci correspondant à un poids trouvé de cuivre. On peut les remplacer par des courbes ayant pour abcisse le poids du sucre et pour ordonnée le rapport du cuivre au sucre. Les courbes (voir le mémoire original, p. 3007) ont toutes la même allure ; elles sont concaves vers l'axe des x et offrent un maximum vers $x = 45$ à 50. Elles sont rangées dans l'ordre suivant à partir de l'axe des x : galactose, arabinose, dextrose, sucre interverti, lévulose.

Nous donnerons les tableaux de l'auteur :

Tableau des poids de sucre correspondant à un certain poids de cuivre.

CUIVRE.	SUCRE interverti.	DEXTROSE.	LÉVULOSE.	GALACTOSE.	ARABINOSE.	CUIVRE.	SUCRE interverti.	DEXTROSE.	LÉVULOSE.	GALACTOSE.	ARABINOSE.
50	15.2	15.6	14.7	17.4	17.0	180	53.0	54.5	51.0	62.7	59.2
55	16.6	17.0	16.1	19.1	18.6	185	54.5	56.0	52.5	64.5	60.9
60	18.0	18.5	17.5	20.8	20.3	190	56.0	57.6	54.0	66.4	62.7
65	19.4	19.9	18.9	22.5	21.9	195	57.5	59.2	55.5	68.3	64.4
70	20.8	21.4	20.3	24.2	23.5	200	59.1	60.8	57.0	70.3	66.2
75	22.3	22.9	21.7	25.9	25.1	205	60.7	62.4	58.6	72.3	68.0
80	23.7	24.4	23.0	27.6	26.7	210	62.4	64.1	60.2	74.3	69.8
85	25.2	25.8	24.3	29.3	28.3	215	64.1	65.8	61.8	76.3	71.6
90	26.6	27.3	25.7	31.1	29.9	220	65.8	67.5	63.5	78.3	73.5
95	28.1	28.8	27.1	32.8	31.5	225	67.5	69.2	65.2	80.3	75.4
100	29.5	30.3	28.5	34.5	33.1	230	69.3	70.9	66.9	82.4	77.3
105	31.0	31.8	29.8	36.2	34.7	235	71.1	72.7	68.7	84.5	79.3
110	32.4	33.3	31.2	38.0	36.3	240	72.9	74.5	70.6	86.6	81.3
115	33.9	34.8	32.6	39.7	37.9	245	74.8	76.4	72.5	88.9	83.4
120	35.3	36.3	34.0	41.4	39.5	250	76.7	78.4	74.4	91.2	85.5
125	36.8	37.8	35.4	43.1	41.1	255	78.6	80.5	76.5	93.5	87.6
130	38.2	39.3	36.8	44.8	42.8	260	80.5	82.8	78.8	95.9	89.8
135	39.7	40.8	38.2	46.5	44.4	265	82.5	85.1	81.1	98.3	92.2
140	41,1	42.3	39.6	48.3	46.0	270	84.7	87.5	83.5	100.7	94.6
145	42.6	43.8	41.0	50 0	47.6	275	87.1	89.9	85.9	103.3	97.1
150	44.0	45.3	42.5	51.8	49.3	280	89.7	92.4	88.6	106.1	99.6
155	45.5	46.8	43.9	53.6	50.9	285	92.3	94 9	91.3	109.9	102.3
160	47.0	48.3	45.3	55.4	52.6	290	95.1	97.6	94.2	112.0	105.1
165	48.5	49.8	46.7	57.2	54.3	295	98.0	100.4	97.2	115.1	107.9
170	50.0	51.4	48.4	59.0	55.9	298.7	100	102.5	99.0	117.0	109.5
175	51.5	52.9	49.5	60.8	57.5						

Le sucre de lait réduit aussi le carbonate cupropotassique ; la quantité de cuivre précipité augmente notablement avec la durée d'ébullition. Si l'on arrête celle-ci après dix minutes, voici les nombres trouvés :

Sucre de lait (cristallisé avec H^2O).	Cuivre.
125	196,5
150	231,2
175	266,3
198	298,7

Après interversion par les acides, le sucre de lait réduit beaucoup plus énergiquement la liqueur de carbonate cupropotassique ; les chiffres trouvés s'accordent avec le fait que le sucre de lait se dédouble en molécules égales de dextrose et de galactose.

Enfin le raffinose n'exerce pas de pouvoir réducteur ; après interversion par ébullition de cinq heures avec un excès d'acide chlorhydrique à 0,3 0/0, on trouve que la solution provenant de 50 milligrammes de raffinose cristallisé $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$ réduit 150 milligrammes de cuivre, soit un peu moins qu'un mélange équivalent renfermant molécules égales de dextrose, lévulose et galactose ($162^{mg},2$). Ce fait provient sans doute de ce que les acides altèrent à la longue le lévulose. L. B.

Procédé de dosage du camphre ; J. FOERSTER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2981). — On peut avoir besoin de doser le camphre dans des mélanges tels que le celluloïd ; aucun procédé n'a été indiqué jusqu'à présent pour faire cette opération. Celui que propose l'auteur peut se résumer ainsi : la substance est chauffée avec une lessive de potasse qui saponifie la nitrocellulose, puis le tout est soumis à la distillation ; les vapeurs de camphre sont entraînées par la vapeur d'eau ; le liquide distillé est agité avec de la benzine qui dissout le camphre. Or, ce dernier corps étant actif vis-à-vis de la lumière polarisée, on pourra le doser par l'examen polarimétrique de sa solution benzénique.

Il faut seulement connaître pour cela le pouvoir rotatoire spécifique du camphre en solution benzénique. M. Landolt a donné (*Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen*, p. 80), l'expression suivante dans laquelle c est la concentration, c'est-à-dire le nombre de grammes de camphre contenus dans 100 centimètres cubes de solution :

$$[\alpha]_D = 39,185 + 0,17084c.$$

L'auteur ayant repris lui-même ces déterminations sur du camphre purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool (point de solidification 178°,7 corrigé; point d'ébullition, 209°,1, sous la pression 759^{mm}), est arrivé à une expression du pouvoir rotatoire peu différente de celle trouvée par Landolt, savoir :

$$[\alpha]_D = 39,755 + 0,17254c.$$

Si l est la longueur du tube polarimétrique, en décimètres, on a :

$$c = \frac{100\alpha}{l[\alpha]_D}.$$

Si l'on élimine $[\alpha]_D$ entre ces deux équations, on arrive à une équation du second degré en c; sa racine positive convient seule. Le radical étant dévleoppé en série par la formule du binôme, suivant les puissances croissantes de $\frac{\alpha}{l}$, on a, en s'arrêtant aux deux premiers termes :

$$c = 2,51536\frac{\alpha}{l} - 0,02746\left(\frac{\alpha}{l}\right)^2.$$

Ces formules se rapportent au cas où la température est 20°; l'auteur a cherché à étudier les corrections à faire pour d'autres températures; la rotation croît avec la température, mais assez irrégulièrement. Il conviendra donc d'employer un polarimètre dont le tube est entouré d'un manchon dans lequel circule un courant d'eau à 20°.

Ces préliminaires posés, l'attaque de la substance a lieu dans un ballon de un litre environ, muni d'un bouchon à deux trous : l'un donne passage à un entonnoir à robinet, l'autre à un tube qui se rend au réfrigérant. Ce dernier conduit à un récipient d'une forme particulière : il consiste en deux ballons de 150 centimètres cubes réunis par un tube de 1 centimètre carré environ, long de 30 centimètres environ. Ce tube, dont la contenance est à peu près 30 centimètres cubes, est divieé en demi-centimètres cubes. L'appareil a donc la forme d'un haltère (voir la figure dans le mémoire original); on le dispose verticalement. La boule inférieure n'est pas tubulée, mais la supérieure porte deux tubulures, une latérale qui reçoit le bec du réfrigérant; l'autre, médiane, est en relation avec un petit tube barboteur rempli de benzine, de telle sorte que les vapeurs de camphre ne puissent être entraînées hors de l'appareil. Celui-ci étant ainsi disposé et fermant bien, on introduit dans le ballon la prise d'essai (environ 10 grammes) de

celluloïd en rognures ou râpures, puis on fait couler par l'entonnoir une quantité de lessive de soude à 10 0/0 suffisante pour saponifier tout le coton-poudre (environ 40 centimètres cubes). On chauffe au bain-marie pendant une heure, on ajoute encore par petites portions une lessive de soude plus concentrée, de telle sorte que la liqueur résultante soit à 10 0/0 de soude à peu près (15 centimètres cubes environ de lessive à 30 0/0. On chauffe encore une heure au bain-marie, puis on fait couler dans le ballon 250 centimètres cubes d'eau, et on porte le liquide à l'ébullition pour entraîner tout le camphre dans le récipient; on s'arrête lorsque le liquide qui a distillé atteint 120 à 150 centimètres cubes. On remplit alors d'eau la boule inférieure du récipient, de sorte que le niveau du liquide affleure au zéro de la graduation, on lave à la benzine le tube du réfrigérant, on verse le liquide benzénique dans le récipient en y joignant la benzine du petit flacon laveur qui a recueilli un peu de vapeur de camphre, on ajoute encore de la benzine dans la tige du récipient, de telle sorte que le liquide benzénique occupe 25-30 centimètres cubes. Alors, on place tout l'appareil dans un bain à 20°, on agite vivement, après avoir bouché les tubulures, pour rassembler dans la benzine tous les flocons de camphre qui sont en suspension dans l'eau, on laisse reposer, on mesure au moyen de la tige graduée le volume de la solution benzénique à 0,1 centimètre cube près, puis avec une pipette, on en prélève une portion qui est soumise à l'examen polarimétrique. En procédant ainsi, l'auteur s'est assuré que l'on dose le camphre dans le celluloïd avec une erreur relative de moins de 0,01 par défaut.

Lorsqu'on veut faire le dosage du camphre dans une huile ou pommade camphrée, la méthode précédente doit être modifiée à cause de la difficulté qu'on aurait de soumettre à la distillation le savon formé. Il convient de distiller tout d'abord le corps gras camphré dans un courant de vapeur d'eau, en prenant pour récipient un ballon de un litre. Lorsque tout le camphre a été entraîné (avec 300 centimètres cubes d'eau environ), on ajoute dans le récipient un peu de soude pour saponifier les acides gras qui ont pu être entraînés, puis, prenant le récipient pour ballon distillatoire, on fait l'opération dont il a été question, en recueillant cette fois le camphre dans le récipient à tige décrit plus haut. On termine comme il a été dit précédemment; on peut ainsi retrouver par l'analyse dans une huile, 98 0/0 du camphre qu'on y a mis. L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide azoteux sur les corps azotés ; E.-A. KLOBBIE (*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1890, p. 134 à 154). — *Éther methylique de l'acide amido-formique.* — Cet éther, traité par AzO^2Na et SO^4H^2, est décomposé

$$AzH^2.COOCH^3 + AzO^2H = Az^2 + H^2O + CO^2 + CH^3OH.$$

Éther éthylique de l'acide méthylamidoformique.. — Cet éther, par un traitement analogue, fournit un liquide rougeâtre qu'on lave à l'eau et qu'on sèche sur SO^4Na^2 anhydre. Le corps produit est un dérivé nitrosé et a pour formule $CH^3\text{-}Az<^{AzO}_{COOC^2H^5}$.

Son poids spécifique est 1,133 à 15°; il bout à 70° sous la pression de 27 millimètres.

Éther méthylique de l'acide méthylamidoformique. — On obtient un dérivé nitrosé en traitant cet éther en solution aqueuse par le gaz Az^2O^3. Ce corps a pour poids spécifique 1,218 à 15°. Sa formule est $CH^3\text{-}Az<^{AzO}_{COOCH^3}$.

Éther méthylique de l'acide éthylamidoformique. — Cet éther, traité comme le précédent. fournit un liquide rouge qui est le $C^2H^5\text{-}Az<^{AzO}_{COOCH^3}$, dont le poids spécifique est 1,143 à 15°.

Éther méthylique de l'acide acétylamidoformique. — Cet éther, obtenu par l'action de CH^3COCl sur l'uréthane méthylique, cristallise et fond à 93° ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, très soluble dans le chloroforme et la benzine. Traité par Az^2O^3 en solution aqueuse, il réagit en donnant :

$$CH^3COAzHCOOCH^3 + AzO^2H = CH^3COOH + Az^2 + CO^2 + CH^3OH.$$

Éther méthylique de l'acide carboxyméthylamidoformique. — Ce corps a déjà été décrit sous le nom de carboxyméthyluréthane $AzH(COOCH^3)^2$; il ne réagit dans aucune condition avec l'acide azoteux.

Éthers éthylique et méthylique de l'acide diméthylamido-formique. — Ces deux éthers ne réagissent pas plus que le précédent. Il en est de même de l'éther éthylique de l'acide méthylacétylformique, qui se colore en bleu par l'acide nitreux sans être attaqué.

Propriétés du corps $CH^3Az<^{AzO}_{COOC^2H^5}$ *et de ses homologues.* — Cette substance, dont les constantes physiques ont été indiquées plus haut, est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, elle est entraînée par la vapeur d'eau sans altération sensible. Sa couleur est rouge et ses vapeurs sont irritantes; elle paraît se décomposer à la lumière. L'ammoniaque aqueuse réagit suivant l'équation :

$$CH^3.Az<^{AzO}_{COOC^2H^5} + AzH^3 = CH^3.AzHAzO. + AzH^2COOC^2H^5.$$

Tandis que le dérivé nitré $CH^3Az<^{AzO^2}_{COOC^2H^5}$ donne avec l'ammoniaque une nitramine acide $CH^3.AzH.AzO^2$, le dérivé nitrosé fournit les produits de décomposition de la nitrosamine correspondante $CH^3.AzH.AzO$.

L'auteur a essayé de préparer le sel de potassium de cette nitrosamine en faisant agir l'uréthane nitrosée et la potasse à 33 0/0.

$$CH^3Az<^{AzO}_{CO^2C^2H^5} + 2KOH = CH^3OH + Az^2 + CO^3K^2 + C^2H^5OH.$$

La réaction donne naissance à la nitrosamine acide $CH^3.AzH.AzO$ qui est décomposée en $Az^2 + CH^3OH$, et à l'acide éthylcarbonique qui est attaqué par la potasse. Cette réaction est analogue à la décomposition du corps de M. Tafel (*B. B.*, 1889, p. 1864) $\begin{matrix} CH^2\text{-}CO \\ | \\ CH^2\text{-}CH \end{matrix}\Big\rangle Az\text{-}AzO$, la 1-nitroso-5-méthylpyrrolidone qui fournit de $\Big\langle CH^3$ l'azote et de l'acide γ-oxyvalérianique.

De même, la nitrosotriacétonamine fournit de l'azote et de la phorone :

$$\begin{matrix} (CH^3)^2{=}C\text{-}CH^2 \\ | \quad | \\ AzCO \\ | \quad | \\ (CH^3)^2{=}C\text{-}CH^2 \end{matrix} = \begin{matrix} (CH^3)^2{=}C{=}CH \\ | \\ CO \\ | \\ (CH^3)^2{=}C{=}CH \end{matrix} + Az^2 + H^2O.$$

Par les acides minéraux la méthylnitroso-uréthane éthylique est décomposée tout comme les nitrosamines, le groupe AzO est remplacé par H. Le permanganate de potassium transforme dans le corps nitrosé le groupe AzO en groupe AzO^2.

La réduction de l'uréthane nitrosée $CH^3\text{-}Az<^{AzO}_{COOC^2H^5}$ (10^{gr}) par la poudre de zinc (20^{gr}) et l'acide acétique étendu est très facile; par filtration on obtient un liquide réduisant la liqueur de Fehling

et contenant sans doute l'hydrazine $CH^3\text{-}Az<^{AzH^2}_{CO^2C^2H^5}$ que l'auteur n'a cependant pas pu isoler. En même temps que cette hydrazine, il se forme un corps blanc, qui, purifié, fond à 127-128° et se sublime à 180°; il déflagre par échauffement brusque. Son analyse élémentaire correspond à une tétrazone de formule

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ Az\text{-}Az & = Az - & Az \\ | & & | \\ CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Cet éther éthylique de l'acide diméthyltétrazonedicarbonique se forme encore en traitant par le permanganate de potassium ou l'eau de brome le liquide contenant les produits de réaction du dérivé nitrosé. La réaction peut être représentée par

$$\begin{array}{ccccc} CH^3 & & & & CH^3 \\ | & & & & | \\ Az & - & Az\,\boxed{H^2 \quad H^2}\,Az & - & Az \\ | & & & & | \\ CO^2C^2H^5 & & \boxed{O^2} & & CO^2C^2H^5 \end{array}$$

L'éther méthylique de l'acide méthylamidoformique nitrosé $CH^3\text{-}Az<^{AzO}_{COOCH^3}$, traité comme le précédent, subit un dédoublement analogue et la tétrazone correspondante

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ Az\text{-}Az & = Az - & Az \\ | & & | \\ COOCH^3 & & COOCH^3 \end{array}$$

fond à 184° et cristallise dans l'alcool.

L'éther méthylique de l'acide éthylamidoformique nitrosé est encore décomposé de la même manière et fournit une tétrazone soluble dans l'alcool :

$$^{C^2H^5}_{COOCH^3}>Az\text{-}Az = Az\text{-}Az<^{C^2H^5}_{COOCH^3}$$

qui fond à 88-89°.

L'auteur, en concluant, remarque l'influence des groupes négatifs sur les atomes d'hydrogène liés à l'azote quant à leur susceptibilité de réagir avec l'acide azoteux.

Le groupe AzO et l'atome H ne sont jamais liés tous les deux à un même atome de carbone ; il est à prévoir que le groupe AzO et l'atome H ne sont pas liés non plus au même atome d'azote. De plus, quand l'action de la méthyl- et de la diméthylamine

pourra être généralisée pour toutes les amines, action sur les dérivés nitrosés cités plus haut, on aura une méthode pratique pour se procurer les uréthanes substituées. Enfin, quoique les hydrazines telles que $CH^3\text{-}Az<^{AzH^2}_{COOCH^3}$ n'aient pas été isolées dans les produits de réduction des dérivés nitrosés, la formation d'une tétrazone par oxydation subséquente est la preuve de la préexistence de ces hydrazines.

Sur les nitroprussiates; M. PRUD'HOMME (*C. R.*, **1890**, t. **111**, p. 45). — En solution aqueuse, les nitrites alcalins et le ferricyanure de potassium donnent à l'ébullition lieu à la réaction

$$Fe^2Cy^{12}K^6 + AzO^2K = FeCy^6K^4 + FeCy^5(AzO)K^2 + KCy + O.$$

On obtient également du nitroprussiate en solution concentrée en faisant réagir sur le ferricyanure de potassium le sel sulfazoté provenant de l'action du bisulfite sur le nitrite de sodium. A cet effet, on dissout 34gr,5 de nitrite de sodium dans 150 grammes d'eau à 70°, on ajoute 108 grammes de bisulfite de sodium à 37° B. On prépare, d'autre part, une solution de 82 grammes de ferricyanure dans 250 grammes d'eau à 70°. En mélangeant les deux dissolutions, on observe un dégagement de vapeurs nitreuses et autres gaz. On fait bouillir jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On laisse refroidir, et on ajoute, peu à peu, en maintenant le ballon dans l'eau froide, 108 grammes de bisulfite à 37°B.

Le liquide est rouge très foncé et renferme de grandes quantités de nitroprussiate. Au bout de peu de temps, il se forme des cristaux soyeux qui, séparés et lavés à l'eau froide, constituent une masse blanche à réaction neutre. Ce corps se dédouble, par l'eau bouillante, en bleu de Prusse et acide sulfurique.

Les proportions de nitroprussiate et de ce corps varient avec les proportions de bisulfite et de prussiate. Les suivantes donnent une liqueur plus riche en nitroprussiate ;

Première opération :

34gr,5 AzO^2Na dans 150 grammes d'eau à 70°,
216 grammes SO^3HNa à 37° B.

Deuxième opération :

82 grammes de prussiate rouge dans 250 grammes d'eau à 70°,
54 — SO^3HNa à 37° B.

Un mélange de nitrite, d'hyposulfite de sodium et de prussiate rouge en solution aqueuse, maintenu à l'ébullition, se charge pro-

gressivement de nitroprussiate, en quantité plus grande que s'il n'y avait pas d'hyposulfite. Il se forme en même temps un précipité brun, qui, bien lavé, se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. L'addition d'eau précipite du bleu de Prusse, et la liqueur renferme du perchlorure de fer.

On sait que les nitroprussiates donnent, avec les sulfures alcalins, une magnifique coloration pourpre.

Avec un polysulfure, la solution est dichroïque, pourpre par transparence et bleue par réflexion. P. A.

Sur quelques hydrates d'éthers simples; VILLARD (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 183). — *Hydrate de fluorure d'éthyle.* — On l'obtient, dans l'appareil Cailletet, par compression suivie de détente amenant la formation d'un peu de glace; comprimant de nouveau, on voit se former une masse de cristaux incolores. Cet hydrate se détruit, même sous de fortes pressions, à 22°,8.

L'*hydrate de fluorure de méthyle*, en cristaux incolores, se détruit à 18°.8.

L'*hydrate de chlorure d'éthyle* ne peut se conserver au-dessus de 0° qu'en présence d'un gaz inerte mélangé à la vapeur de chlorure d'éthyle. En présence de l'air, on peut conserver les cristaux formés entre 2 et 4°. Détruits presque complètement par une élévation de température, les cristaux se reforment si on entoure l'appareil d'eau à 3°.

L'*hydrate d'iodure de méthyle*, en présence d'air ou d'hydrogène, se détruit seulement à 4°,8. P. A.

Sur quelques hydrates de gaz; VILLARD [*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 302; voy. *Bull.* (3), t. **1**, p. 38]. — L'*hydrate de propane* se forme en cristaux incolores, dans l'appareil Cailletet, en prenant la précaution de refroidir momentanément le tube au-dessous de 0°. Cet hydrate peut se conserver au-dessous de + 8°,5.

En ajoutant un peu d'air, ces cristaux se forment plus facilement au-dessus de 0° par compression suivie de détente.

L'*hydrate de tétrafluorure de carbone* se conserve jusqu'à 20°,4, l'*hydrate de bifluorure de carbone* jusqu'à 10°,5, l'*hydrate de fluorure de méthylène* jusqu'à 17°,6 et l'*hydrate de fluoroforme* jusqu'à 21°,8. P. A.

Sur un nouvel acide gras; E. GÉRARD (*C. R.*, t. **111**, p. 305). — Cet acide que, d'après son origine, l'auteur appelle *daturique*, a été retiré de l'huile des semences du *datura*

stramonium. Il a pour formule $C^{17}H^{34}O^2$, et serait, par conséquent, le premier isomère de l'acide margarique trouvé dans la nature.

Pour le préparer, on épuise les semences à l'éther, on saponifie par la litharge, on lave le savon à l'éther pour enlever les oléate et linoléate de plomb. On décompose le savon insoluble par l'acide chlorhydrique étendu. Le mélange d'acides, purifié par cristallisation dans l'alcool, est précipité, par fractions, au moyen de l'acétate de baryum. On a pu ainsi isoler, à l'état pur, un acide fondant à 55°, cristallisant dans l'alcool en fines aiguilles groupées en aigrettes ou en faisceaux; l'acide daturique est assez soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole. Des cristallisations répétées, dans des dissolvants divers, ne font point varier son point de fusion.

Le *sel de baryum* anhydre, insoluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques. Le *sel de zinc* est anhydre. Le *sel de magnésium*, anhydre, est beaucoup plus soluble que les précédents dans l'alcool chaud. L'*éther éthylique* fond à 27° et se solidifie à 25°. P. A.

Sur l'acide oxygluconique; L. BOUTROUX (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 185).— L'acide obtenu récemment par M. E. Fischer en réduisant la lactone de l'acide saccharique par l'amalgame de sodium pourrait être, non pas l'acide glycuronique, comme le suppose l'auteur allemand (*Bull.* (3), t. **3**, p. 888), mais l'acide oxygluconique obtenu en 1886 dans l'oxydation du glucose ou de l'acide gluconique, au moyen d'une bactérie.

Cet acide est lévogyre $[\alpha]_D = -14°,5$ (concentration 2 0/0).

Les sels de calcium, de strontium, de plomb, sont cristallisés.

L'analyse de ces sels conduirait à la formule $C^6H^{12}O^8$, mais dans un mémoire publié en 1886 (*Ann. de l'Institut Pasteur*, t. **3**, p. 309), l'auteur a proposé la formule $C^6H^{10}O^7$, qui est aussi celle de l'acide glycuronique.

L'acide oxygluconique et l'acide glycuronique diffèrent par plusieurs points.

Le premier est lévogyre, le second dextrogyre.

L'acide oxygluconique, quand on évapore sa solution au bain-marie, laisse un sirop brun qui noircit bientôt. L'acide glycuronique donne, dans les mêmes conditions, un anhydride cristallisé fondant à 167°.

L'acide glycuronique est insoluble dans l'alcool; l'acide oxygluconique y est très soluble.

L'acide glycuronique, d'après M. Thierfelder [*Bull.* (2), t. **49**, p. 317], donne des sels de potassium et de sodium bien cristallisés, tandis que ceux de cadmium et de calcium ne cristallisent pas. Au contraire, les sels de cadmium et de calcium de l'acide oxygluconique cristallisent très facilement, tandis que les sels de potassium et de sodium n'ont pu cristalliser. P. A.

Poids moléculaire du glycocolle et de son anhydride; TH. CURTIUS et **H. SCHULZ** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3041). — Détermination du poids moléculaire du glycocolle et de ses dérivés au moyen de la méthode de Raoult, en se servant de l'eau comme liquide congelable. Le glycocolle et le glycocollate de cuivre $(CH^2.AzH^2.CO^2)^2Cu,H^2O$ ont fourni des nombres d'accord avec les formules. Avec le chlorhydrate de glycocolle, les chlorhydrates de glycocollates de méthyle ou d'éthyle, le méthyl- glycocollate de cuivre $(CH^2.AzH.CH^3.CO^2)^2Cu,H^2O$, on a trouvé des nombres deux fois moindres que ceux qu'on aurait dû trouver; et même avec l'éthylglycocollate de cuivre $(CH^2.AzH.C^2H^5.CO^2)^2Cu,2H^2O$, les nombres trouvés ont été le tiers du nombre théorique. Quant à l'anhydride du glycocolle (*Journ. prakt. Ch.*, 2e série, t. **37**, p. 150), il donne un poids moléculaire double de celui qui correspondrait à la formule simple $CH^2\left\langle\begin{matrix}Az^2H\\ \mid\\ CO\end{matrix}\right.$; sa constitution s'exprime sans doute par

$$\begin{matrix}AzH\text{-}CH^2\text{-}CO\\ \mid\qquad\qquad\mid\\ CO-CH^2\text{-}AzH\end{matrix}$$

L. B.

Sur le pouvoir rotatoire du camphre en dissolution dans diverses huiles : P. CHABOT (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 231). — Les rotations produites par des solutions de camphre dans les huiles d'olives, d'amandes douces ou de graisses, sont très sensiblement proportionnelles à leur richesse; mais, la très légère variation du pouvoir rotatoire moléculaire a lieu en sens inverse de ce qu'on observe dans les autres solutions de ce corps : le pouvoir rotatoire, conformément à la règle générale, augmente à mesure que la dilution devient plus grande. P. A.

Sur le safrol; G. CHAMICIAN et **P. SILBER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1159). — Ainsi que l'a montré récemment Eykman, le safrol $C^6H^3\left\langle\begin{matrix}O\\ O\\ C^3H^5\end{matrix}\right\rangle CH^2$ est facilement converti par ébullition avec

la potasse alcoolique en un isomère bouillant entre 246 et 248°, et dont le poids moléculaire, déterminé par la méthode de Raoult, répond également à la formule $C^{10}H^{10}O^2$ (1).

L'*isosafrol* est encore liquide à 18°. Oxydé par le bichromate et l'acide sulfurique, il fournit de l'aldéhyde pipéronylique et de l'aldéhyde ordinaire. Le permanganate de potassium en solution alcaline le transforme, au contraire, en acide pipéronylique et en un autre acide plus soluble dans l'eau qui, purifié par cristallisation dans la benzine, puis dans l'eau (car il retient énergiquement de la benzine de cristallisation), fond à 148-149°.

Cet acide de formule $C^9H^6O^5$ cristallise en aiguilles d'un jaune clair, facilement solubles dans les dissolvants usuels. Ses sels sont incolores. Sa constitution doit être exprimée par la formule $C^6H^3\left\langle\begin{matrix}O\\O\\CO.CO^2H\end{matrix}\right\rangle CH^2$; c'est donc l'acide *dioxyméthylènephénylglyoxylique*. L'isapiol fournit de même l'acide dioxyméthylé correspondant $C^6H.(O^2CH^2).(OCH^3)^2CO.CO^2H$.

Tandis que l'apiol et le safrol ne sont pas attaqués par le sodium et l'alcool, l'isapiol et l'isosafrol sont réduits à l'état de dérivés propyliques en fixant H^2. Il y a de plus saponification du groupement (O^2CH^2), de sorte que l'isosafrol, par exemple, fournit le *m.-propylphénol* et de l'alcool méthylique.

Traité par le brome en solution dans le sulfure de carbone, l'isosafrol est transformé en un dérivé tribromé, ou plutôt en dibromure de bromo-isosafrol $C^6H^2Br\left\langle\begin{matrix}O\\O\\C^3H^5Br^2\end{matrix}\right\rangle CH^2$. Ce composé cristallise dans le pétrole bouillant en aiguilles incolores fusibles à 109-110°, qui perdent de l'acide bromhydrique par ébullition avec l'eau ou l'alcool. O. S. P.

Sur l'eugénol ; G. CIAMICIAN et **P. SILBER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1164). — Dans les mêmes conditions que le safrol (voir le mémoire précédent), l'eugénol $C^6H^3\left\langle\begin{matrix}(OH)^2\\C^3H^5\end{matrix}\right.$ n'est transformé que partiellement en un isomère ; mais il n'en est pas de même de son éther méthylique (bouillant à 247-248°), que la potasse alcoolique convertit facilement en *isométhyleugénol*, qui bout à 263°.

(1) La transformation du safrol en un isomère bouillant à 247-248° a été indiquée, il y a longtemps, par Grimaux et Ruotte (*Bulletin*, 1869, t. **11**, p. 465). (*N. de la R.*)

Par oxydation au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, cet isométhyleugénol fournit de l'*aldéhyde vératrique* (méthylvanilline) $C^6H^3\begin{cases}(OCH^3)^2\\CHO\end{cases}$, ainsi que l'acide correspondant. Le permanganate en solution alcaline le convertit en *acide vératrique* et *acide diméthylphénylglyoxylique*

$$C^6H^3\begin{cases}(OCH^3)^2\\COCO^2H\end{cases},$$

présentant les mêmes propriétés que l'acide analogue obtenu avec l'isosafrol. Il se combine de même à la phénylhydrazine et fond à 137°.

Réduit par le sodium et l'alcool étendu, il fournit également un dérivé d'addition $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\C^3H^7\end{cases}$, qui bout à 246°.

Il fixe aussi le brome en donnant le dérivé $C^6H^3\begin{cases}(OCH^3)^2\\C^3H^5Br^2\end{cases}$, qui fond à 101-102°, après cristallisation dans le pétrole, et perd de l'acide bromhydrique par ébullition avec l'eau. O. S. P.

Sur la condensation des acides acétoniques avec les acides bibasiques ; R. FITTIG et G. PARKER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1535). — Le composé $C^6H^6O^3$ obtenu précédemment (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2104) par l'action de l'acide pyruvique sur l'acide succinique, n'est autre chose que l'anhydride pyrocinchonique $\begin{matrix}CH^3\text{-}C\text{-}CO\\ \|\\ CH^3\text{-}C\text{-}CO\end{matrix}\!\!>\!O$, dont il présente d'ailleurs toutes les propriétés, et l'acide pyruvique se comporte vis-à-vis de l'acide succinique comme toutes les aldéhydes (*Bull.*, 3e sér., t. **4**, p. 37).

O. S. P.

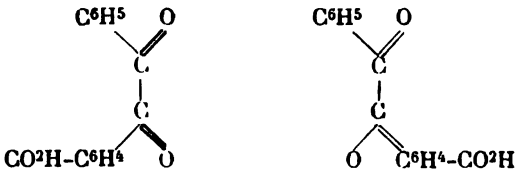
Sur l'acide benzile-orthocarbonique ; C. GRAEBE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1344). — L'acide benzile-o.-carbonique $C^6H^5COCOC^6H^4CO^2H$ existe sous deux modifications cristallisées, l'une jaune, l'autre blanche, différentes par leurs points de fusion et leurs solubilités et possédant le même poids moléculaire. Elles se produisent toutes deux en même temps par l'oxydation de l'acide désoxybenzoïnecarbonique. Par cristallisation à basse température, le mélange et même la variété jaune se transforme intégralement en variété blanche. Le contraire a lieu à température élevée (120-150°). La dissolution dans les alcalis ou carbonates alcalins fournit des sels correspondants aux deux modifications ; mais sous l'influence de la chaleur, le sel devient jaune.

Les deux variétés fournissent un seul et même éther éthylique fondant à 71°, coloré en jaune, même par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent blanc à basse température.

Elles donnent également une seule acétoxime incolore, fusible à 166°, quelle que soit la température lors de sa préparation. Cette oxime peut se transformer en dioxime, aussi bien qu'en hydrazone.

Enfin les deux modifications ne donnent qu'une seule hydrazone.

D'après ces faits, l'auteur conclut qu'il convient d'admettre pour ces deux variétés une isomérie stéréochimique exprimée par les formules



plutôt qu'une différence de structure dans le groupement C^2O^2.

O. S. P.

Sur le p.-amidotriphénylcarbinol ; A. BAEYER et **R. LÖHR** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1621. — Le diamido- et le triamidotriphénylcarbinol (en position para) étant la base des matières colorantes les plus importantes dérivées du triphénylméthane, les auteurs ont recherché si le dérivé monoamidé correspondant jouirait des mêmes propriétés. Ce composé est encore inconnu, car l'amidotriphénylcarbinol obtenu par O. Fischer dans la condensation de l'aniline avec le benzhydrol est un dérivé ortho.

Le *p.-nitrotriphénylméthane* s'obtient facilement par l'action de l'acide sulfurique concentré à froid sur un mélange d'aldéhyde p.-nitrobenzoïque et de benzine. Au bout de vingt-quatre heures, on lave au carbonate de sodium le produit de la réaction, puis au bisulfite et à l'eau, et le résidu de l'évaporation de la benzine, purifié par cristallisation dans l'alcool ou le pétrole, fond à 93°.

L'oxydation le transforme aisément en p.-nitrotriphénylcarbinol; il suffit d'oxyder sa solution acétique par l'acide chromique jusqu'à ce qu'un essai versé dans l'eau bouillante reste solide. On le purifie facilement en épuisant le produit par le pétrole qui le dissout à peine, dissolvant le résidu dans l'acide acétique et précipitant par l'eau. Il fond à 136°.

Si on essaye de le réduire, on n'obtient pas d'amidotriphénylcarbinol, quel que soit le procédé employé ; mais il y a décompo-

sition profonde, et on a une *p.-amidobenzophénone* fusible à 123-124°.

On peut cependant arriver au p.-amidotriphénylcarbinol en partant du *p.-amidotriphénylméthane*. Celui-ci s'obtient en réduisant le dérivé nitré en solution alcoolique par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate est insoluble dans un excès d'acide ; le sulfate et l'azotate sont peu solubles dans l'eau. La base libre cristallise dans la benzine avec une molécule de ce dissolvant en gros prismes, et dans l'éther, l'alcool ou le pétrole, en aiguilles qui fondent à 83-84°. Abandonnée à l'air, elle se colore en violet.

Chauffée quelques minutes avec de l'anhydride acétique, elle se convertit en dérivé acétylé, fusible à 157°, qui s'oxyde facilement par l'acide chromique, en donnant l'*acétylamidotriphénylcarbinol*, qui fond à 176°. La saponification de ce dérivé s'effectue le plus aisément en le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu jusqu'à dissolution complète. Le sulfate et le chlorhydrate de p.-amidotriphénylcarbinol sont des sels rouges renfermant 1 molécule d'eau, qu'ils ne perdent pas en se décomposant. La base libre est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, peu dans le pétrole. Elle forme de petits cristaux incolores, groupés en mamelons et fusibles à 116°.

Au point de vue de ses propriétés colorantes, le p.-amidotriphénylcarbinol donne des sels rouges, mais qui ne se fixent pas sur les tissus d'origine animale, ce qui n'a rien d'étonnant, les dérivés diamidés étant déjà beaucoup moins solides que la rosaniline.

O. S. P.

Sur le poids moléculaire de la désaurine ; V. MEYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1571). — D'après ses propriétés, la désaurine obtenue par l'action du chlorure de thiocarbonyle sur la désoxybenzoïne ne doit pas posséder la formule simple $C^{15}H^{10}OS$, mais un multiple. Des essais faits pour déterminer son poids moléculaire par la méthode cryoscopique n'ont pas réussi, par suite de sa trop faible solubilité ; mais la méthode de Raoult (méthode de l'ébullition) a conduit d'une façon très nette au poids moléculaire 482, la formule $C^{30}H^{20}S^2O^2$ exigeant 476. Quant à la constitution du noyau central de charbon et de soufre, elle est encore indéterminée.

O. S. P.

Sur l'hydrastine (VI); **M. FREUND** et **S. LACHMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2322). — La formule que l'un des auteurs a attribuée antérieurement à l'acide hydrastininique, produit

d'oxydation de l'hydrastinine [t. 3, (3), p. 760] n'est pas exacte, la présence d'oxyhydrastinine ayant conduit à des chiffres erronés. Cet acide répond à la formule $C^{11}H^{9}AzO^{6}$. En chauffant ce corps avec de l'acide azotique ou avec de l'acide chromique, on obtient une combinaison presque insoluble dans l'eau, qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 233°, répondant à la formule $C^{10}H^{7}AzO^{4}$. Ce nouveau corps se dissout dans la potasse concentrée et est reprécipité par les acides; mais si l'on chauffe la solution alcaline jusqu'à ce qu'elle se trouble et si l'on ajoute après refroidissement de l'acide chlorhydrique, on obtient un acide fusible à 224°, et répondant à la formule $C^{10}H^{11}AzO^{6}$. Si l'on continue à chauffer la solution alcaline, il se dégage de la méthylamine, et on obtient, en ajoutant de l'acide chlorhydrique, le corps $C^{9}H^{6}O^{6}$, formé suivant l'équation :

$$C^{10}H^{7}AzO^{4} + 2KOH = C^{9}H^{4}O^{6}K^{2} + AzH^{2}CH^{3}.$$

Ce nouvel acide auquel les auteurs donnent le nom d'acide *hydrastique*, cristallise dans l'eau en aiguilles incolores fusibles à 175°; l'action de la chaleur le transforme en anhydride. L'acide azotique fumant le transforme en un corps $C^{7}H^{4}Az^{2}O^{6}$, fusible à 101°, identique avec l'éther méthylénique de la dinitropyrocatéchine $CH^{2}\left<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right>C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{2}$, obtenu par Hesse et Jobst en traitant l'acide pipéronylique $C^{8}H^{6}O^{4}$ par l'acide azotique fumant [(2) t. 35, p. 227]. On voit que l'acide hydrastique peut être considéré comme l'acide pipéronylique dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe carboxyle. Ce dernier acide ayant pour formule de constitution :

$$COOH_{(6)}\text{-}C^{6}H^{3}\left<\begin{matrix}O_{(1)}\\O_{(2)}\end{matrix}\right>CH^{2},$$

et la formation facile d'anhydride hydrastique rendant probable le voisinage des deux carboxyles, l'acide hydrastique lui-même doit avoir l'une des deux formules de constitution suivantes :

$$\begin{matrix}COOH_{(3)}\\COOH_{(4)}\end{matrix}\Big>C^{6}H^{2}\left<\begin{matrix}O_{(1)}\\O_{(2)}\end{matrix}\right>CH^{2} \qquad \begin{matrix}COOH_{(4)}\\COOH_{(5)}\end{matrix}\Big>C^{6}H^{2}\left<\begin{matrix}O_{(1)}\\O_{(2)}\end{matrix}\right>CH^{2};$$

ce serait l'éther méthylénique d'un acide orthodioxyphtalique.

De plus, il faut remarquer que l'hydrastine $C^{21}H^{21}AzO^{6}$, l'hydrastinine $C^{11}H^{13}AzO^{3}$, et l'acide hydrastique $C^{9}H^{6}O^{6}$, ne diffèrent respectivement de la narcotine $C^{22}H^{23}AzO^{7}$, de la cotarnine $C^{12}H^{15}AzO^{4}$, et de l'acide cotarnique $C^{10}H^{8}O^{7}$, que par $CH^{2}O$ en moins. L'acide hydrastique étant un dérivé de la benzine, l'acide

cotarnique doit être considéré, ainsi que l'a supposé Roser [t. 2 (3), p. 571] et ainsi que les auteurs en donneront plus loin la preuve, comme ayant une structure analogue et répondant à la formule de constitution :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^3\text{-}O\\ O\\ O\end{matrix}\right\rangle C^6H\left\langle\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right..$$

La constitution de l'acide hydrastique conduit à envisager le corps $C^{10}H^7AzO^4$, dont il dérive d'après l'équation donnée plus haut, comme la méthylimide de l'acide hydrastique

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle AzCH^3,$$

et le corps intermédiaire produit par l'action de la potasse sur cette imide et par fixation de $2H^2O$, comme un sel acide de l'acide méthylhydrastamique

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}COOH,AzH^2CH^3\\ COOH\end{matrix}\right.,$$

l'acide méthylhydrastamique ayant lui-même la formule

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}COAzHCH^3\\ COOH\end{matrix}\right..$$

Ce corps ne diffère que par CO en moins de l'acide hydrastininique qui aurait pour constitution :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}AzHCH^3\\ CO\text{-}COOH\end{matrix}\right..$$

En ajoutant aux faits qui précèdent ceux qui seront exposés plus loin, on est amené à considérer l'oxyhydrastinine comme ayant la structure

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}Az\text{-}CH^3\\ CO\text{-}CO\end{matrix}\right.,$$

et l'hydrastinine elle-même comme ayant la formule

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}CHO\\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzHCH^3\end{matrix}\right.,$$

c'est-à-dire comme étant un pipéronal $CH^2\left\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle C^6H^3\text{-}CHO$, dans lequel un des deux atomes d'hydrogène qui sont par rapport au groupe aldéhydique dans la position ortho, serait remplacé par le groupe $CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzHCH^3$. A. FB.

Sur l'hydrastine (VII) ; **M. FREUND** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2329). — *Action de l'iodure de méthyle sur l'hydrastinine.* — Lorsqu'on fait digérer au bain-marie l'hydrastinine avec un excès

d'iodure de méthyle, et qu'après avoir évaporé, on dissout le tout dans l'eau chaude, on obtient par le refroidissement des aiguilles jaunes, tandis que les eaux-mères retiennent de l'iodhydrate d'hydrastinine $C^{11}H^{11}AzO^2.HI$. Les aiguilles jaunes répondent à la formule $C^{13}H^{18}AzO^3I$, et fondent à 267°. Un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe méthyle, et il y a eu addition d'une molécule d'iodure de méthyle :

$$2C^{11}H^{13}AzO^3 + 2CH^3I = C^{11}H^{11}AzO^2,HI + H^2O + (C^{11}H^{12}AzO^3.CH^3)CH^3I.$$

L'hydrastinine est donc une base secondaire $(C^{11}H^{12}O^3)AzH$; de plus sa transformation en acide hydrastinique montre qu'elle a la formule $(C^{10}H^9O^3)AzHCH^3$, et, ses autres réactions prouvant qu'elle renferme un groupe aldéhydique, cette formule devient $(C^9H^8O^2)<^{CHO}_{AzHCH^3}$. Le produit de l'action de l'iodure de méthyle doit donc avoir pour formule de constitution :

$$(C^9H^8O^2)<^{CHO}_{Az(CH^3)^3I},$$

c'est-à-dire, en appelant *hydrastyle* le groupe $C^{10}H^9O^3$, être l'*iodure de triméthylhydrastylammonium.*

La solution aqueuse de cet iodure, digérée avec du chlorure d'argent, fournit le chlorure qui fond à 212-213°; traité à chaud par le chlorhydrate d'hydroxylamine, il donne des aiguilles jaunes peu solubles, qui se décomposent à 250°, répondent à la formule $C^{13}H^{19}Az^2O^3I$, et présentent toutes les propriétés des oximes.

Action de la potasse sur l'iodure de triméthylhydrastylammonium. — Cet iodure, traité en solution aqueuse par la potasse, à une température peu élevée, donne lieu à un dégagement de triméthylamine, et à la formation de gouttelettes huileuses qui se solidifient par le refroidissement. Ce corps cristallise dans l'alcool absolu en lames jaunâtres, fusibles à 78-79°, peu solubles dans l'eau, même à chaud, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, facilement distillables dans un courant de vapeur d'eau; les acides le décomposent avec formation d'un précipité floconneux bleu ; la réduction au moyen de l'amalgame de sodium fournit un corps cristallisé en fines aiguilles fusibles à 82-83°, qui n'ont point été étudiées. Le corps cristallisé en lames répond à la formule $C^{10}H^8O^3$ et se forme suivant l'équation :

$$C^{13}H^{18}AzO^3I + KOH = KI + H^2O + Az(CH^3)^3 + C^{10}H^8O^3.$$

Ce corps, que l'auteur appelle *hydrastal*, doit avoir la constitution $(C^9H^7O^2)CHO$; il se combine avec la phénylhydrazine en

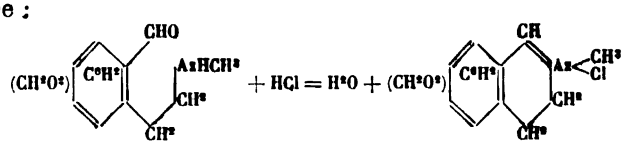
fournissant des aiguilles fusibles à 103-104°, qui répondent à la formule $(C^9H^7O^2)CH{=}Az^2HC^6H^5$.

Oxydation de l'hydrastal par le permanganate de potassium. — A 2 grammes d'hydrastal, mis en suspension dans 100 centimètres cubes d'eau, on ajoute peu à peu 4gr,5 de permanganate dissous dans 100 centimètres cubes d'eau. La liqueur filtrée, évaporée à 1/6 du volume primitif, laisse déposer des aiguilles fusibles à 158°, qui ne présentent pas le caractère acide. Solubles dans la potasse concentrée, elles sont reprécipitées par les acides. Les eaux-mères qui ont fourni ces aiguilles, neutralisées par l'acide chlorhydrique, donnent avec le chlorure de baryum un précipité dont l'acide sulfurique sépare un corps acide soluble dans l'éther, fusible vers 170°. Bien que l'auteur n'en ait pas fait une étude plus approfondie, il pense avoir eu affaire à l'acide hydrastique $C^7H^4O^2(COOH)^2$, décrit dans le mémoire précédent. Les différents corps qui viennent d'être décrits auraient alors pour formules :

$$\underbrace{C^7H^4O^2{<}^{COH}_{CH=CH^2}}_{\text{Hydrastal.}}\ ;\quad \underbrace{C^7H^4O^2{<}^{COH}_{CH^2-CH^2-Az(CH^3)^3I}}_{\text{Iodure de triméthyl-hydrastylammonium.}}\ ;\quad \underbrace{C^7H^4O^2{<}^{COH}_{CH^2-CH^2-AzHCH^{2\bullet}}}_{\text{Hydrastinine.}}$$

La cotarnine [voir Roser (3), t. 2, p. 571] ne serait alors autre chose que de l'hydrastinine, dans laquelle un atome d'hydrogène du noyau benzique serait remplacé par le groupe CH^3O.

Les sels d'hydrastinine renfermant, comme ceux de la cotarnine, une molécule d'eau de moins que la base libre, il faut admettre, comme Roser l'a fait pour la cotarnine, qu'il se forme une chaîne fermée :



Les sels de l'hydrastinine seraient alors les dérivés d'une isoquinoline réduite dans le noyau pyridique.

Action de l'iodure de méthyle sur l'hydrastinine en solution dans l'alcool méthylique. — En traitant à froid ou à chaud l'hydrastinine en solution dans l'alcool méthylique par l'iodure de méthyle, on obtient des cristaux fusibles à 230-232°, isomériques avec l'iodure de triméthylhydrastylammonium. Digéré avec de l'iodure de méthyle, ce corps ne fournit pas le composé fusible à 267° ; il résiste à l'ébullition avec la potasse ; traité par le chlorure d'argent, il fournit un chlorure qui donne un chloroplatinate avec le chlorure

de platine. L'auteur n'a pas encore fixé la constitution de ce corps. A. FB.

Sur l'hydrastine (VIII); **M. FREUND** et **A. ROSENBERG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 404). — *Iodométhylate d'hydrastine* $C^{21}H^{21}AzO^6.CH^3I$. — On fait digérer au bain-marie pendant une heure de l'hydrastine avec un excès d'iodure de méthyle ; on chasse cet excès par distillation, et on dissout le résidu dans une petite quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement, on obtient des aiguilles fusibles à 208°, qui fournissent avec le chlorure d'argent, un chlorure très soluble dans l'eau ; le chloroplatinate est peu soluble.

Hydrométhylate d'hydrastine $C^{21}H^{21}AzO^6.CH^3OH + H^2O$. — On prépare ce corps en traitant le chlorométhylate par la potasse ; par cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles jaunes fusibles à 156°. La liqueur alcaline qui a fourni ce premier produit donne, quand on la concentre, des prismes brillants, fusibles à 242°, qui perdent leur eau à 110-115° et répondent à la formule de l'hydrométhylate d'hydrastine. L'iodure de méthyle transforme ce corps en iodométhylate.

Méthylhydrastine $C^{22}H^{23}AzO^6$. — Le corps jaune, fusible à 156°, dont il vient d'être question, est une base énergique, qui peut être obtenue directement en traitant par la potasse la solution chaude de l'iodométhylate. Il est peu soluble dans l'eau. Ses sels sont en général peu solubles dans l'eau, et colorés en jaune. Les auteurs ont étudié le chlorhydrate, le chloroplatinate, le sulfate, le nitrate.

Iodométhylate de méthylhydrastine $C^{22}H^{23}AzO^6.CH^3I$. — La méthylhydrastine en solution alcoolique se combine à froid à l'iodure de méthyle, en fournissant des aiguilles jaunes, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool, qui se décomposent à 250°. La potasse aqueuse décompose ce corps en triméthylamine et en une combinaison de la formule $C^{20}H^{20}O^8$.

Méthylhydrastéine $C^{22}H^{27}AzO^8 + H^2O$. — Lorsqu'on traite à chaud une solution aqueuse de chlorométhylate d'hydrastine par un excès de potasse, le précipité jaune formé tout d'abord se dissout, et, en neutralisant par l'acide acétique la liqueur fortement concentrée, on obtient un corps incolore, fusible vers 150°. On arrive plus facilement au même résultat en traitant la base jaune, fusible à 156°, par la potasse concentrée. La méthylhydrastéine obtenue est assez soluble dans l'eau chaude et l'alcool. Elle perd son eau de cristallisation à 100° et se décompose à 105-110°.

Ce nouveau corps présente les propriétés d'un acide et d'une

base; soluble dans la potasse, il est précipité par l'acide carbonique. Il fournit des sels avec les acides forts. Ses propriétés rappellent celles de la pseudonarcéine de Roser.

La méthylhydrastéine se combine à froid avec l'iodure de méthyle. Traitée par l'acide bromhydrique concentré, elle régénère la base jaune fusible à 156° à l'état de bromhydrate. Ses sels sont incolores.

On obtient, par des procédés analogues à ceux qui viennent d'être décrits, une série de dérivés éthylés de l'hydrastine, dont on trouvera les propriétés dans le mémoire original. On y verra également les considérations qui conduisent à rapprocher la constitution de l'hydrastine de celles de la papavérine et de la narcotine. A. FB.

Action du brome sur la para-toluidine en présence d'acide sulfurique concentré; R. HAFNER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2902). — En faisant agir à froid le brome sur une dissolution de paratoluidine dans un grand excès d'acide sulfurique concentré, on obtient, après évaporation du brome non entré en réaction et saturation de l'acide sulfurique par un excès de soude caustique, une huile d'un rouge foncé, bouillant de 195 à 260°; ce liquide est un mélange de plusieurs corps, qu'on sépare par la distillation fractionnée.

On isole ainsi une substance fusible à 25-26°, bouillant à 240°, qui est constituée par la m.-bromo-p.-toluidine $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(Br)_{(3)}(AzH^2)_{(4)}$ On obtient en même temps un isomère, l'o.-bromo-p.-toluidine, $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(Br)_{(2)}(AzH^2)_{(4)}$, qui bout à 254-257° et fournit avec le brome en excès un dérivé tribromé, fusible à 82,5-83°.

G. DE B.

Action de l'aniline à haute température sur les produits de substitution des acides oxybenzoïques; H. LIMPRICHT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2906). — L'action de l'aniline sur les trois acides oxybenzoïques a déjà été étudiée par divers auteurs; à l'ébullition, une partie de l'acide-phénol employé est transformée en anilide correspondante.

Si on emploie des produits de substitution des acides oxybenzoïques, la réaction est tout autre; il y a élimination d'ammoniaque et d'acide carbonique et formation d'un dérivé amidé par substitution dans le noyau.

L'auteur a étudié l'action de l'aniline sur l'acide amido-salicy-

lique. Ce dernier se prépare aisément par réduction du composé azoïque C^6H^5-Az=Az-$C^6H^3(OH)(CO^2H)$ par le chlorure stanneux; le chlorhydrate de l'acide amidosalicylique

$$C^6H^3(OH)_{(1)}(CO^2H)_{(2)}(AzH^2HCl)_{(4)}$$

est chauffé pendant quatre heures à 160-210° avec 2 molécules d'aniline; le produit de la réaction est repris par l'acide chlorhydrique étendu pour éliminer l'aniline et le résidu épuisé à froid par l'alcool, qui dissout un des deux corps formés dans la réaction. On évapore l'alcool et on purifie le résidu par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des prismes aplatis, fusibles à 70°, qui sont constitués par la paraoxydiphénylamine $C^6H^5AzH_{(4)}$-$C^6H^4.OH_{(1)}$.

La paraoxydiphénylamine distille sans décomposition lorsqu'on opère avec précaution et sur de petites quantités à la fois; elle est peu soluble dans les dissolvants organiques usuels. La soude caustique étendue la dissout sans l'altérer; avec la soude concentrée, on observe une décomposition accompagnée d'une coloration brune.

Diacétyl-paraoxydiphénylamine $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OCOCH^3\\Az(COCH^3)C^6H^5\end{matrix}\right.$. — On obtient ce corps par l'action de l'anhydride acétique bouillant sur la substance précédente. Il forme des cristaux fusibles à 119°.

Acide paraoxydiphénylamine-sulfonique. — On chauffe pendant quelques heures au bain-marie la paraoxydiphénylamine avec de l'acide sulfurique concentré; on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante.

On obtient l'acide sulfoné cristallisé en petits prismes grisâtres, infusibles à 260°, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et dans la benzine. Le sel de baryum cristallise en lamelles.

Diphénylparaphénylènediamine $C^6H^4(AzH.C^6H^5)^2_{(1.4)}$. — Ce corps se forme, en même temps que la paroxydiphénylamine, par l'action de l'aniline sur le chlorhydrate d'acide amidosalicylique. Lors du traitement du produit de la réaction par l'alcool froid, il reste à l'état insoluble; ce résidu, repris par l'alcool bouillant, abandonne à froid des cristaux de diphényl-paraphénylène-diamine. Ce corps cristallise en aiguilles grises, fusibles à 141°, solubles dans les dissolvants organiques. Ses dissolutions se colorent en bleu par des traces d'acide nitrique; la couleur vire rapidement au rouge sang.

L'acide nitreux paraît transformer la diphényl-phénylène-diamine en un dérivé nitrosé, doué de peu de stabilité. G. DE B.

Sur quelques dérivés azotés de l'acide salicylique A. SPILKER. (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2767.) — *Salicylamide* $C^6H^4(COAzH^2)_{(1)}(OH)_{(2)}$. — L'auteur a préparé la salicylamide en chauffant en vase clos à 100° 1 p. de salicylate de méthyle avec 3-4 p. de dissolution aqueuse saturée d'ammoniaque; on purifie le produit par des cristallisations répétées dans l'eau. Le point de fusion de la salicylamide parfaitement pure a été trouvé par l'auteur à 138° (corr.)

Salicylamide dibromée $C^6H^2Br^2(COAzH^2)(OH)$. — On ajoute un excès d'eau de brome à une dissolution aqueuse concentrée et chaude de salicylamide ; le dérivé dibromé se précipite; on le purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des aiguilles blanches soyeuses, fusibles à 183° en se décomposant, solubles daus l'alcool et dans l'éther, moins solubles dans la benzine et le chloroforme, solubles dans les alcalis.

Ses dissolutions dans l'alcool étendu sont colorées en violet rouge par le perchlorure de fer.

Salicylthioamide $C^6H^4(CS.AzH^2)_{(1)}(OH)_{(2)}$. — On chauffe à feu libre un mélange intime de 14 p. de salicylamide avec 12 p. de pentasulfure de phosphore; la masse refroidie est dissoute dans la moindre quantité possible d'alcool bouillant et la dissolution filtrée est additionnée de vingt fois son volume d'eau bouillante; il se sépare un corps rougeâtre; on filtre, par le refroidissement la thioamide cristallise; on la purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

La salicylthioamide cristallise en ramifications d'aiguilles presque blanches, fusibles à 117-118°, solubles dans l'eau bouillante et dans les dissolvants organiques usuels. Elle se dissout également dans les lessives alcalines; à l'ébullition ces dissolutions se transforment lentement en salicylamide.

Une dissolution aqueuse de salicyl-thioamide additionnée de chlorure ferrique se colore comme la salicylamide ; en chauffant, le liquide se trouble et il se dépose un précipité noir. L'acétate de plomb à chaud donne un miroir métallique. Les sels de cuivre et d'argent donnent lieu également à la formation d'un précipité noir.

Nitrile salicylique $C^6H^4(OH)_{(1)}(CAz)_{(2)}$. — Le meilleur procédé pour préparer cette substance consiste à chauffer dans le vide la thioamide; il se dégage des quantités considérables d'hydrogène sulfuré et à une température élevée le nitrile distille; on le purifie par des distillations répétées dans le vide; on dissout le produit distillé dans la benzine et on précipite par l'éther de pétrole.

Le salicylo-nitrile cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 98° et distillant à 195° sous la pression de 180 millimètres ; il est soluble dans les dissolvants organiques usuels, peu soluble dans l'eau ; la dissolution aqueuse se colore en violet intense par addition de chlorure ferrique.

En chauffant un mélange à parties égales de salicylamide et d'anhydride phosphorique, on obtient un corps qui, dissous dans la benzine et précipité par l'éther de pétrole, fournit du salicylo-nitrile; la partie insoluble dans la benzine forme des cristaux fusibles à 195°, dont la formation a été signalée autrefois par Grimaux. (*Bull.*, t. 13, p. 26).

Dibromo-salicylthioamide $C^6H^2Br^2(CS.AzH^2)_{(1)}(OH)_{(2)}$. — On obtient ce corps en ajoutant un excès d'eau de brome à une dissolution alcoolique aqueuse de salicylthioamide. On filtre le précipité rouge qui prend naissance et on le purifie par cristallisation dans l'alcool. Le corps obtenu cristallise en petites aiguilles violettes fusibles à 230°, peu solubles dans les dissolvants usuels; ses solutions, additionnées de sels des métaux lourds, donnent des précipités d'un rouge foncé ne noircissant pas à chaud.

Salicényl-amidoxime $C^6H^4<^{OH}_{C.AzH^2=AzOH}\ ^{(1)}_{(2)}$. — On chauffe au réfrigérant à reflux une dissolution alcoolique de salicylthioamide avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de sodium. On étend d'alcool, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on évapore l'alcool, on filtre et on neutralise par le carbonate de sodium; l'amidoxime se sépare, on la purifie par cristallisation dans l'eau et dans la benzine. On obtient ainsi des aiguilles fusibles à 98-99° se décomposant à une température élevée, solubles dans les acides et dans les alcalis.

Le chlorhydrate de l'amidoxime s'obtient en faisant passer un courant de gaz HCl à travers une dissolution éthérée d'amidoxime. Il est stable, très soluble dans l'eau et fond à 175°.

Le chloroplatinate est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sel disodique. — On ajoute la salicénylamidoxime à une dissolution d'alcoolate de sodium; par addition d'éther on obtient un précipité blanc, hygroscopique, constitué par le sel disodique. Si on emploie pour une molécule d'amidoxime seulement une molécule de soude, on obtient le sel monosodique ayant pour formule $C^6H^4(OH)_{(2)}(C^{\cdot}AzONa.AzH^2)_{(1)}$.

Dibromo salicénylamidoxime $C^6H^2Br^2(OH)_{(2)}(C^{\cdot}AzONa.AzH^2)_{(1)}$. — On ajoute une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate d'hydroxylamine à une solution alcoolique de dibromosalicylthioa-

mide; il se dégage à froid de l'hydrogène sulfuré; on active la réaction en chauffant au réfrigérant à reflux et on évapore l'alcool après addition d'acide chlorhydrique; on reprend par l'eau, on précipite par le carbonate de sodium et on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des lamelles soyeuses blanches, fusibles à 180°, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides et dans les alcalis, ainsi que dans les dissolvants usuels. Le chlorure ferrique colore en violet rouge les dissolutions alcooliques du composé. Une solution alcaline, additionnée de nitrate d'argent, donne à chaud un miroir métallique.

Sel de cuivre $(C^7H^5Az^2O^2Br^2)^2Cu$. — On l'obtient en précipitant par le sulfate de cuivre une dissolution alcoolique de salicénylamidoxime dibromée. C'est un précipité volumineux, verdâtre, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Acide salicénylamidoxime-sulfonique

$$C^6H^3(C.AzOH.AzH^2)_{(1)}(OH)_{(2)}(SO^3H).$$

— On chauffe à 150°, 1 partie de salicénylamidoxime avec 10 parties d'acide sulfurique concentré, on étend avec 10 volumes d'alcool à 50° et on évapore l'alcool au bain-marie; par le refroidissement il se dépose des aiguilles formées par l'acide sulfoné. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Ce corps se décompose sans fondre au-dessus de 250°; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool absolu, le chloroforme, l'éther et la benzine. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles, le sel de baryum est anhydre. Sa solution ammoniacale n'est précipitée ni par le nitrate d'argent ni par le sulfate de cuivre.

Benzoylsalicénylamidoxime $C^6H^4(C.AzOCOC^6H^5.AzH^2)(OH)$. — Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 173° et se décomposant à une température plus élevée avec dégagement de vapeur d'eau.

Acétylsalicénylamidoxime. — On l'obtient en traitant avec précaution la salicénylamidoxime par l'anhydride acétique. Le corps obtenu cristallise dans l'alcool étendu en lamelles soyeuses, fusibles à 117°.

Salicénylazoxime-benzényle $(OH)_{(2)}C^6H^4\text{-}C_{(1)}\begin{matrix}\diagup AzO\diagdown\\ \diagdown Az\diagup\end{matrix}C.C^6H^5$. — En faisant agir pendant quelques jours la vapeur d'eau sur la benzoylsalicénylamidoxime, en suspension dans une dissolution de $CaCl^2$ à 20 0/0 ce corps perd les éléments d'une molécule d'eau; en intervertissant le sens du réfrigérant, le corps formé est entraîné par la vapeur d'eau et se dépose en flocons blancs dans le

réfrigérant. On le purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Il fond à 128°. Sa solution alcoolique est colorée en violet par le chlorure ferrique.

Salicénylazoxime-éthényle $(OH)C^6H^4\text{-}C\begin{matrix}//AzO\\ \backslash Az\end{matrix}\rangle C\text{-}CH^3$. — On l'obtient en chauffant à 125° l'acétylsalicénylamidoxime. Il se dégage de la vapeur d'eau. Un autre mode de formation consiste à faire bouillir pendant deux heures au réfrigérant ascendant de la salicénylamidoxime avec 3 parties d'anhydride acétique.

Par cristallisation dans l'alcool étendu, on obtient de fines aiguilles soyeuses, fusibles à 77°, solubles dans les dissolvants usuels; le chlorure ferrique donne une coloration violet-bleu, le sulfate de cuivre un sel d'un jaune verdâtre. Le nitrate d'argent ainsi que l'acétate de plomb, ne précipitent pas les solutions.

Dibenzoylsalicénylamidoxime $C^6H^4\langle\begin{matrix}OCOC^6H^5\\ C(AzOCOC^6H^5)(AzH^2)\end{matrix}$ (2). — On obtient cette substance par l'action du chlorure de benzoyle sur la salicénylamidoxime en présence d'éthylate de sodium. Elle forme des cristaux blancs fusibles à 127°, insolubles dans les acides, et saponifiables à chaud par les alcalis. Le chlorure ferrique ne la colore pas.

Diacétylsalicénylamidoxime. — Les essais exécutés en vue d'obtenir ce produit à l'état de pureté, n'ont pas donné de bons résultats. On obtient toujours un mélange du dérivé diacétylé avec de l'acétylsalicénylazoximeéthényle.

Benzoylsalicénylazoxime-benzényle

$$(C^6H^5CO)_{(2)}C^6H^4\text{-}C_{(1)}\begin{matrix}//AzO\\ \backslash Az\end{matrix}\rangle C.C^6H^5.$$

— Obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur le salicénylazoximebenzényle en présence d'alcoolate de sodium, il cristallise en fines aiguilles enchevêtrées fusibles à 120°, qui ne se colorent pas par le chlorure ferrique.

Acétylsalicénylazoxime-éthényle

$$C^6H^4(OC^2H^3O)_{(4)}.C_{(2)}\begin{matrix}//AzO\\ \backslash Az\end{matrix}\rangle C.CH^3.$$

— Obtenu en traitant le salicénylazoxime-éthényle par le chlorure d'acétyle en présence d'éthylate sodique; il cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles fusibles à 74°.

Salicényl-amidoxime-éthylique $C^6H^4\langle\begin{matrix}OH_{(2)}\\ C_{(1)}(AzOC^2H^5)(AzH^2)\end{matrix}$. —

On la prépare par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'amidoxime en présence d'éthylate de sodium. C'est une huile incolore, douée d'odeur aromatique, bouillant à 278°, et à 220° sous la pression de 150 millimètres, soluble dans les acides et dans les alcalis.

Diéthylsalicényl-amidoxime $C^6H^4 < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ C_{(1)}(AzOC^2H^5)(AzH^2) \end{matrix}$ (2). —

S'obtient comme la précédente en employant la quantité double d'iodure d'éthyle et d'éthylate de sodium. C'est un liquide incolore, bouillant à 195° sous la pression de 180 millimètres, soluble dans les acides, insoluble dans les alcalis.

Chlorure de salicényl-éthoxime $(OH)_{(2)}C^6H^4\text{-}C_{(1)}\text{-}(AzOC^2H^5)Cl$. — Ce corps se forme en traitant la salicénylamidoxime éthylique par l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium; il se forme une huile avec dégagement d'azote; on reprend par l'éther et on purifie par distillation avec la vapeur d'eau. On reprend par l'éther le liquide distillé, on évapore et on distille dans le vide. On obtient ainsi une huile incolore, qui bout à 178° sous la pression de 20 millimètres. Le chlorure ferrique le colore en violet rougeâtre.

Salicényl-phényluramidoxime

$$(OH)_{(2)}C^6H^4.C_{(1)}(AzOH)(AzH.CO.AzH.C^6H^5).$$

— La salicénylamidoxime se combine à la température ordinaire à l'isocyanate de phényle pour donner la salicénylphényluramidoxime; on purifie le produit par des cristallisations répétées dans l'alcool étendu. Le produit se décompose à 100° sans fondre lorsqu'on opère sur des quantités notables. Chauffé rapidement, il fond à 119° en se décomposant.

Salicényl-uramidoxime

$$(OH)_{(2)}C^6H^4C_{(1)}(AzOH)(AzH.CO.AzH^2).$$

— En mélangeant des dissolutions aqueuses concentrées de chlorhydrate de salicénylamidoxime et de cyanate de potassium, il se forme un précipité blanc, cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Ce corps cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 148° en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, les acides et dans l'alcool et la benzine. Le chlorure ferrique le colore en violet rouge intense. L'eau à l'ébullition le décompose rapidement. G. DE B.

Sur le para-méthylbenzile et l'acide benzile-para-carbonique, (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2819). **E. BUCHER.** — En traitant par le brome la p.-méthyldésoxy-benzoïne

$C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^4CH^3$, on a obtenu quatre produits de substitution dont la constitution est exprimée par les formules suivantes :

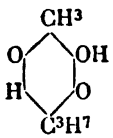
$$C^6H^4.CHBr.CO.C^6H^4.CH^3,$$
$$C^6H^4CBr^2.CO.C^6H^4.CH^3,$$
$$C^6H^4.CBr^2.CO.C^6H^4CBr^2H,$$
$$C^6H^4.CBr^2.CO.C^6H^4.CBr^3.$$

Le dérivé dibromé, chauffé en un vase clos à 180° avec de l'eau, se transforme en *paraméthyl-benzile* $C^6H^4.CO.CO.C^6H^4.CH^3$. Ce corps est liquide à la température ordinaire et se solidifie lorsqu'on le plonge dans un mélange réfrigérant.

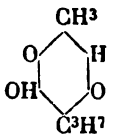
Le dérivé pentabromé, chauffé avec de l'eau à 160°, fournit un corps cristallisant en lamelles incolores, qui se décomposent à 280-300° sans fondre et qui sont constituées par l'*acide benzile-p-carbonique* $C^6H^4.CO.CO.C^6H^4.CO^2H$.

En chauffant la méthyldésoxybenzoïne avec dix atomes de brome et de l'eau à 160°, on obtient l'*acide dibromodésoxy-benzoïne-p-carbonique* $C^6H^4.CBr^2.CO.C^6H^4.CO^2H$ qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 218°. Cet acide résiste à l'eau à 180°. En présence de magnésie, il se transforme partiellement à 190° en acide benzile-carbonique. G. DE B.

Sur une nouvelle oxythymoquinone ; G. MAZZARA (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1390). — La théorie prévoit l'existence de deux oxythymoquinones



et



La première s'obtient, comme l'a montré autrefois Carstanjen, en oxydant par le chlorure ferrique le chlorhydrate de diamidothymol. Elle fond à 166-167°.

La seconde se prépare en traitant de même le diamidocarvacrol. Cristallisée dans l'alcool, elle se présente sous forme de tables prismatiques jaunes fusibles à 181-183° O. S. P.

Sur les produits de condensation des phénylènediamines avec les butylaldéhydes ; LASSAR-COHN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2724). — En faisant agir les aldéhydes sur les chlorhydrates de diamines, Ladenburg a obtenu des bases qu'il a nommées aldéhydines et qui résultent de l'union de 1 molé-

cule de diamine à 2 molécules d'aldéhyde, avec élimination de 2 molécules d'eau.

Si dans cette réaction on remplace les chlorhydrates des diamines par les bases libres, on obtient des produits de condensation formés aux dépens de 1 molécule de base et de 1 molécule d'aldéhyde avec élimination de 1 molécule d'eau. L'auteur a préparé ainsi les corps suivants :

Orthophénylènediamine et aldéhyde isobutylique. — On ajoute une petite quantité d'alcool absolu à 10,8 grammes d'orthophénylènediamine et on additionne le produit de 7,2 grammes d'aldéhyde isobutylique. On achève la réaction par une ébullition de quelques instants au réfrigérant à reflux ; par le refroidissement, il se dépose un corps, que l'on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau.

Le produit obtenu a pour formule $C^{10}H^{14}Az^2$; il fond à 233° et se sublime sans décomposition en aiguilles blanches. Il est très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Le chlorhydrate $C^{10}H^{14}Az^2HCl$ fond à 184° et n'est pas vénéneux.

Métaphénylène-diamine et aldéhyde isobutylique. — En opérant comme pour le dérivé de l'orthophénylène-diamine, on obtient un corps basique fusible à 216° et ne pouvant pas être sublimé.

Paraphénylène-diamine et aldéhyde isobutylique. — Ces deux corps réagissent comme les isomères décrits plus haut. Le produit de la réaction est huileux et n'a pu être obtenu à l'état de pureté. Le chloroplatinate, de couleur foncée, correspond bien à la formule $(C^{10}H^{14}Az^2HCl)^2PtCl^4$.

Orthophénylène-diamine et aldéhyde butylique normale. — Contrairement à ce qui a lieu pour l'aldéhyde isobutylique, il n'est pas possible de combiner l'aldéhyde normale à l'orthophénylène-diamine. G. DE B.

Dérivés de la diphényline ; J. REULAND (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3011). — *Dibenzylidène-diphényline*

$$C^6H^5\text{-}CH=Az\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4.Az=CH\text{-}C^6H^5$$

— On chauffe pendant quelques heures au bain-marie 1 molécule de diphényline avec 2 molécules d'aldéhyde benzoïque ; on reprend par l'éther et on ajoute de la ligroïne ; il se sépare de petites quantités de cristaux arrondis, que l'on purifie par une cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzine. Ce corps forme des lamelles soyeuses, fusibles à 232-233°. Le rendement est très faible.

Si dans la réaction précédente on remplace l'aldéhyde benzoïque par son dérivé méta- ou paranitré, on obtient le dérivé dinitré diphénylique correspondant. Le dérivé métanitré fond à 184-185°, le dérivé paranitré à 208°.

Diorthoxybenzylidène-diphényline

$$OH.C^6H^4\text{-}CH{=}Az\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}Az{=}CH.C^6H^4.OH.$$

— On l'obtient par l'action de l'aldéhyde salicylique sur la diphényline. Cristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme de lamelles jaunes, fusibles à 145°.

Difurfurol diphényline

$$C^5H^4O{=}Az\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}Az{=}C^5H^4O.$$

— On dissout 3 grammes de diphényline dans 100 grammes d'alcool absolu et on ajoute 3 grammes de furfurol. Au bout de vingt heures de repos, le produit de condensation se dépose en lamelles jaunes brillantes, que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool absolu. Ce corps fond à 137°. Sa dissolution alcoolique, additionnée d'acide chlorhydrique, donne une magnifique coloration rouge.

Phtalodiphényline

$$CO{<}^{C^6H^4}_{O}{>}C = Az.C^6H^4 - C^6H^4.Az = C{<}^{C^6H^4}_{O}{>}CO.$$

— On chauffe pendant deux heures à 115-120° un mélange intime de 2 molécules d'anhydride phtalique avec 1 molécule de diphényline. La masse est épuisée par l'eau bouillante et le résidu purifié par cristallisation dans l'acide acétique. On obtient ainsi des lamelles brillantes, fusibles à 255-257°.

Sulfocarbodiphényline $CS{<}^{AzH\text{-}C^6H^4}_{AzH\text{-}C^6H^4}$. — On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré 5 parties de diphényline avec 15 parties d'alcool absolu et 15 parties de sulfure de carbone. On évapore, on lave à l'alcool et à l'éther bouillants et on reprend le résidu par une grande quantité d'acide acétique. On obtient ainsi la sulfocarbodiphényline en cristaux fusibles à 238°, qui résistent à l'action de l'acide chlorhydrique concentré et chaud.

Diphénylène-bisazo-β-naphtol $^{C^6H^4\text{-}Az{=}Az\text{-}C^{10}H^6.OH}_{C^6H^4\text{-}Az{=}Az\text{-}C^{10}H^6.OH}$. — Ce corps prend naissance en ajoutant le dérivé tétrazoïque de la diphényline à une solution alcaline de β-naphtol. Par cristalli-

sation dans la benzine, on obtient une substance fusible à 243-245°, soluble en rouge dans l'acide sulfurique concentré.

Diphénylène-bisazorésorcine $\left|\begin{matrix} C^6H^4\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^3(OH)^2 \\ C^6H^4\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^3(OH)^2 \end{matrix}\right.$. — Ce corps, obtenu comme le précédent par substitution de la résorcine au β-naphtol, n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. Par évaporation spontanée de la dissolution alcoolique, on obtient une poudre rouge-brun soluble dans les alcalis.

Avec la diméthylaniline on obtient également un corps azoïque ayant pour formule $[C^6H^4Az{=}Az.C^6H^4\text{-}Az(CH^3)^2]^2$.

Tous ces produits teignent les fibres textiles en nuances orangées.

Tétraméthyldiphényline $[C^6H^4.Az(CH^3)^2]^2$. — On chauffe en vase clos à 180° pendant deux heures 1 molécule de chlorhydrate de diphényline avec 4 molécules d'alcool méthylique. On dissout dans l'eau, on met les bases en liberté par addition de potasse caustique et on épuise par l'éther; on évapore l'éther et on fait bouillir le résidu avec trois fois son volume d'anhydride acétique. Par distillation fractionnée on parvient à isoler une huile jaune, bouillant à 333-335° sous la pression de 750 millimètres et se solidifiant par le refroidissement. On l'obtient à l'état de pureté par cristallisation dans l'alcool.

La tétraméthyldiphényline cristallise en prismes volumineux, fusibles à 51-52° et qui présentent un phénomène de phosphorescence très marquée; broyés dans l'obscurité, ces cristaux émettent des lueurs bleues intenses.

En additionnant une dissolution alcoolique d'acide picrique d'une dissolution de tétraméthyldiphényline, on obtient un précipité cristallin rouge, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles ressemblant à l'acide chromique, fusibles à 199-200°.

La tétraméthyldiphényline peut s'unir à 1 ou à 2 molécules d'iodure de méthyle. Le mono-iodométhylate cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 184°. Le diodométhylate, obtenu par l'action de l'iodure de méthyle en excès à 100° sur une dissolution méthylalcoolique de la base, fond à 196°.

Orthoparadicyanure de diphényle (1) $\left|\begin{matrix} C^6H^4.CAz_{(2)} \\ C^6H^4.CAz_{(4)} \end{matrix}\right.$. — On prépare ce corps en partant de la diphényline suivant la méthode de Sandmeyer (action du cyanure de cuivre sur le dérivé diazoïque de la diphényline). Le cyanure brut est purifié par cristallisation

dans l'alcool en présence de noir animal. On obtient ainsi des lamelles jaunâtres fusibles, à 152-153°.

Acide diphényl-o.-p.-dicarbonique (1) $\begin{matrix} C^6H^4.COOH_{(2)} \\ | \\ C^6H^4.COOH_{(4)} \end{matrix}$. — On fait bouillir le dicyanure avec de la potasse alcoolique jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque. Après refroidissement, on traite par l'acide chlorhydrique, on filtre et on purifie l'acide par cristallisation dans l'alcool en présence de noir animal. On obtient ainsi des lamelles fusibles à 251-252°.

Le sel d'argent est une poudre fusible à 235-237°, soluble dans l'ammoniaque, qui se décompose par l'action de l'eau bouillante. Le sel de cuivre est vert-bleuâtre et peu soluble dans l'eau.

On connaît donc actuellement quatre dérivés dicarboxylés du diphényle.

Acide diphénique (diortho), fusible à 228°.

Acide isodiphénique (orthométa), fusible à 216°.

Acide diphényldicarbonique (dipara), dérivé de la benzidine.

Acide diphényldicarbonique (orthopara), fusible à 251-252° (dérivé de la diphényline). G. DE B.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Fabrication du chlore et du chlorure de chaux au moyen du chlorure de calcium, du chlorure de magnésium, etc. (D. R. P. n° 47204, Solvay et Cie; *Zeit. f. angew. Chemie*, 1889, p. 293). — MM. Solvay et Cie proposent le procédé suivant pour l'extraction du chlore du chlorure de calcium, résidu de la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

D'après eux, les argiles, c'est-à-dire les composés de l'alumine, attaquent plus facilement le chlorure de calcium que la silice. Cependant les argiles, étant plus difficilement débarrassées de l'eau qu'elles renferment, dégagent une plus grande quantité d'acide chlorhydrique, mais on peut diminuer la quantité d'acide chlorhydrique qui, dans ce cas, accompagne le chlore formé dans la réaction en grillant préalablement l'argile de façon à la débarrasser complètement de son eau de constitution.

Le produit ainsi préparé possède tous les avantages des matières siliceuses. Dans ce but l'argile, façonnée en briquettes, est calcinée dans des fours appropriés, après quoi elle est pulvérisée pour être mélangée avec le chlorure de calcium.

Jusqu'ici on s'est efforcé, dans la construction des fours où on produit la réaction, de séparer le mélange des gaz de la combustion, car le chlore a une tendance à se combiner avec l'oxyde de carbone pour former du gaz chloroxycarbonique dont on ne peut plus l'extraire sous forme de chlore actif. Cependant le chauffage de cette masse en vase clos à travers un revêtement plus ou moins épais en matériaux réfractaires exige une grande dépense de combustible; mais grâce au dispositif suivant proposé par les auteurs, on peut réduire la formation de l'oxychlorure de carbone à des proportions presque insignifiantes.

Ils font la décomposition dans un four présentant la forme d'une tour élevée en maçonnerie et protégée contre le rayonnement du calorique par un épais revêtement en matériaux mauvais conducteurs. On insuffle à l'intérieur du four les gaz chauds, provenant d'un four où l'on brûle du coke, mélangés avec la quantité d'air nécessaire à la réaction :

$$CaCl^2 + SiO^2 + O = CaSiO^3 + Cl^2.$$

Le four est rempli de haut en bas avec le mélange à décomposer et, suivant que celui-ci renferme plus ou moins de chlorure de calcium, on le mélange ou non avec des fragments d'une matière réfractaire inerte qui emmagasine la chaleur.

Les gaz de la combustion renfermant de l'oxyde de carbone arrivent au centre de la masse par une série d'ajutages disposés en couronne. Le four est en même temps traversé de bas en haut par un courant d'air.

Au point de vue du chauffage, le cylindre se partage en plusieurs zones.

La *zone de combustion* qui commence immédiatement à la sortie des ajutages et ne s'étend que sur une faible hauteur du four. Il faut que le chlorure de calcium soit complètement décomposé lorsqu'il arrive en ce point, sinon l'oxyde de carbone supprimerait une partie du chlore actif.

Immédiatement au-dessus de la zone de combustion se trouve la *zone de décomposition*. Ici il n'y a plus d'oxyde de carbone, qui a été remplacé par de l'acide carbonique qui ne gêne pas la réaction. C'est dans cette zone, qui s'étend sur quelques mètres de hauteur, que la masse est portée au rouge et décomposée.

Au-dessus de cette zone est la *zone de régénération supérieure*. Les gaz très chauds de la zone de décomposition y rencontrent le mélange froid introduit par la partie supérieure auquel ils cèdent

la majeure partie de leur calorique, et s'échappent ainsi à une température relativement basse.

A la partie inférieure, au-dessous des ajutages qui amènent les gaz du foyer se trouve la *zone de régénération inférieure*. La masse décomposée y arrive au rouge blanc et cède la majeure partie de son calorique au courant d'air froid ascendant.

On s'est heurté à une nouvelle difficulté lorsqu'on voulut employer le chlore produit pour la préparation du chlorure de chaux sec. On sait en effet que le chlore dilué ne peut être utilisé à la préparation du chlorure de chaux qu'à la condition de ne pas contenir d'acide carbonique; la présence de ce gaz ne permet pas d'obtenir des produits à haut titre.

On a employé le gaz à la fabrication du chlorure de chaux liquide où la présence de l'acide carbonique ne présente plus les mêmes inconvénients. Le chlore est complètement absorbé et l'acide carbonique donne du carbonate de chaux qui se précipite.

On peut encore employer le chlore chargé d'acide carbonique à la fabrication des chlorates.

D'autre part, on ne peut, dans la réaction principale, empêcher la formation d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, mais on condense cet acide et on l'emploie pour décomposer le chlorure de chaux liquide. On obtient ainsi du gaz chlore pur et concentré que l'on emploie à la fabrication du chlorure de chaux sec.

Ce procédé peut s'appliquer à la décomposition du chlorure de magnésium. A. et P. B.

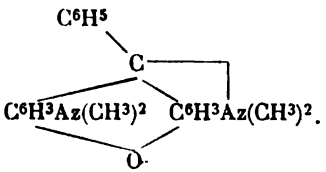
Composition des dépôts de chaudières; **E. STILLMANN** (*Chem. News*, t. **61**, p. 258). — Les dépôts recueillis sur les parois de la chaudière, soumise à l'action directe du feu, sont surchauffées et contiennent une forte proportion d'hydrate de magnésie. Voici les résultats obtenus par l'auteur dans l'examen de ces dépôts :

Silice et sable	11,70
Fe^2O^3, Al^2O^3	2,81
$CaSO^4$	1,69
$CaCO^3$	5,45
$MgCO^3$	7,36
$Ca(OH)^2$	13,70
$Mg(OH)^2$	56,37
H^2O (humidité à $+100°$)	0,69
Indéterminé	0,20
	99,97

X. R.

Sur les matières colorantes du groupe des benzéines; K. HEUMANN et **H. REY** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3001). — Les benzéines, découvertes en 1878 par Dœbner, s'obtiennent en faisant agir le phénylchloroforme sur les phénols. Ce sont des matières colorantes très peu intenses; cette propriété s'est opposée à leurs applications industrielles.

Les auteurs, en remplaçant dans la réaction de Dœbner les phénols par les dérivés alcooliques des méta-amidophénols, ont obtenu une nouvelle série de matières colorantes se rapprochant des rhodamines par leurs propriétés tinctoriales, et auxquelles ils ont donné le nom de *rosamines*. Le type de ces matières est la tétraméthylrosamine qui a pour formule de structure :



Tétraméthylrosamine. — Le phénylchloroforme réagit très énergiquement sur le diméthylméta-amidophénol; pour éviter la formation de résines, il convient de diluer les matières avec de la benzine et de ne pas dépasser la température de 60°. Lorsque la réaction s'est achevée, on chauffe pendant quelque temps au bain-marie et on élimine les corps volatils par un courant de vapeur d'eau. Le résidu est traité à l'ébullition par l'eau acidulée. Le liquide est précipité par l'addition de sel marin, on redissout le précipité dans l'eau et on précipite par addition de soude; il se dépose des impuretés résineuses, puis la base de la matière colorante formée.

Le chlorhydrate cristallise en aiguilles d'un rouge noir, à reflets bleu d'acier, l'oxalate en aiguilles vertes et le nitrate en aiguilles d'un bleu métallique. Tous ces sels sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; les dissolutions, d'un rouge bleuté magnifique, sont douées d'une fluorescence rouge-jaune des plus intenses.

L'acide sulfurique concentré donne une dissolution orangée virant au rouge par addition d'eau.

La tétraméthylrosamine teint la laine et la soie en nuances très pures allant du rose au rouge bleuté. Le jute se teint également en solution neutre.

La fluorescence des dissolutions se retrouve sur les fibres teintes en rosamine.

La poudre de zinc décolore les dissolutions, acides ou alcalines, de rosamine ; le liquide ne se colore pas de nouveau en rouge à l'air.

Par addition de soude caustique à une dissolution d'un sel de rosamine, il ne se forme un précipité qu'au bout d'un certain temps. Le liquide alcalin teint fortement le coton non mordancé ; toutefois les nuances obtenues ne présentent aucune stabilité et sont enlevées par un simple lavage.

Les auteurs ont isolé d'une manière analogue la tétraéthylrosamine par l'action du phénylchloroforme sur le diéthylméta-midophénol et la diphénylrosamine au moyen de la m.-oxydiphénylamine. Les nuances fournies en teinture par la tétra-éthylrosamine sont plus bleuâtres que celles données par le dérivé méthylé ; avec la diphénylrosamine on obtient des teintes d'un beau violet.

G. DE B.

Sur le musc artificiel ; A. BAUR (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 238). — Le musc artificiel est le *trinitrométa-isobutyltoluène*. L'isobutyltoluène, préparé par la méthode de MM. Friedel et Crafts, est un mélange de dérivés méta et para. Mais, par distillations fractionnées, on parvient à isoler le méta-isobutyltoluène bouillant à 185-187°.

Introduit dans cinq fois son poids d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique ordinaire, et chauffé un jour au bain-marie, ce corps se nitre en donnant principalement le dérivé trinitré. En répétant l'opération, on obtient le trinitrobutyltoluène à l'état de pureté. Ce sont des cristaux blancs, fondant à 96-97°, insolubles dans l'eau, solubles dans les dissolvants usuels et répondant à la formule $C^6H(CH^3)(C^4H^9)(AzO^2)^3$.

En dissolution, même très étendue, ce corps a une odeur musquée extrêmement prononcée.

Ce corps, d'une composition d'ailleurs absolument différente du musc naturel, paraît appelé à remplacer ce produit en parfumerie.

Il n'est pas toxique.

Avec la naphtaline, il donne, par le mélange des solutions alcooliques, une combinaison cristallisée, fondant à 89-90°, dissociable par distillation dans la vapeur d'eau. Elle contient deux molécules de carbure nitré pour une de naphtaline.

L'homologue de ce corps, le *trinitro-isobutylmétaxylène*, fondant à 110°, ne se distingue pas, par l'odeur, du premier composé.

P. A.

Sur quelques matières colorantes azoïques dérivées de la naphtorésorcine; S. de KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3163). — L'auteur a repris l'étude du corps obtenu par Zincke et Thelen par l'action de l'oxynaphtoquinone sur la phénylhydrazine; ce corps doit être envisagé comme une *phénylazonaphtorésorcine* C^6H^5-Az=Az-$C^{10}H^5(OH)^2$ et non comme une hydrazide, ainsi que l'admettent Zincke et Thelen.

La préparation de la phénylazonaphtorésorcine s'effectue comme l'ont indiqué Zincke et Thelen, en employant toutefois une quantité plus grande de dissolvant.

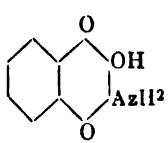
Le point de fusion du produit a été trouvé à 218-220°. Zincke et Thelen indiquent 228-230°.

Nitrosophénylazonaphtorésorcine

$$C^6H^5\text{-Az=Az-}C^{10}H^4(OH)(O.AzOH).$$

— On dissout la phénylazonaphtorésorcine dans une petite quantité d'alcali, on ajoute une dissolution de nitrite de sodium et on verse ce mélange dans de l'acide chlorhydrique étendu; on filtre et on purifie le précipité qui a pris naissance, par cristallisation dans l'acide acétique étendu. On obtient ainsi des lamelles brillantes, d'un rouge brun, à peine solubles dans l'eau bouillante et très peu solubles dans l'alcool. Ce corps se décompose sans fondre à 175°; il est insoluble dans les alcalis, soluble en vert foncé dans l'acide sulfurique concentré. Il teint les fibres mordancées quoique assez difficilement.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il est scindé à la double liaison d'azote et le liquide, débarrassé d'étain par le zinc, fournit, par l'action d'un courant d'air, de l'acide *amidonaphtalique :*



Phényldisazonaphtorésorcine $(C^6H^5Az^2)^2C^{10}H^4(OH)^2$. — On prépare ce corps en faisant agir le chlorure de diazobenzine sur le sel sodique de la phénylazonaphtorésorcine. Le corps disazoïque cristallise dans un mélange d'alcool et de chloroforme en longues aiguilles rouges, insolubles dans les alcalis et fusibles à 225° en se décomposant. Les réducteurs agissent comme sur le dérivé nitrosé décrit ci-dessus.

Diacétylphénylazonaphtorésorcine

$$C^6H^5Az=Az\text{-}C^{10}H^5(OCOCH^3)^2.$$

— On obtient ce corps par une ébullition prolongée de la phényl-azonaphtorésorcine avec de l'anhydride acétique seul ou en présence d'acétate de sodium. Il cristallise en aiguilles fusibles à 122-123°.

Le corps obtenu par Zincke et Thelen, et que ces auteurs ont envisagé comme un dérivé mono-acétylé, fond à 178-179°.

G. DE B.

Sur les matières colorantes de Weselsky dérivées de la résorcine ; R. NIETZKI, A. DIETZE et **H. MÄCKLER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3020). — Les auteurs ont repris l'étude des corps obtenus par l'action de l'acide nitrique nitreux sur la résorcine, nommés par Weselsky diazorésorcine et diazorésorufine, par Brunner, azorésorcine et azorésorufine et auxquelles, pour éviter toute confusion possible avec les dérivés azoïques ou diazoïques auxquels ces corps n'appartiennent en aucune façon, ils proposent de donner le nom de *résazurine* et de *résorufine*.

Résazurine (diazorésorcine de Weselsky). — A une dissolution refroidie à — 8° de 10 parties de résorcine dans 500 parties d'éther, on ajoute 8 parties d'acide nitrique rouge fumant et on abandonne au repos à froid pendant 2 jours. On obtient ainsi 75 0/0 du poids de la résorcine employée en produit brut. On filtre, on lave à l'eau et on broie avec une dissolution concentrée et chaude de carbonate de sodium. Le liquide se prend au bout de quelque temps en un magma de cristaux à éclat métallique, formés par le sel de sodium de la résazurine, tandis que le sel de la résorufine reste en solution. On filtre à la trompe, on redissout les cristaux dans l'eau bouillante et on ajoute à chaud une dissolution concentrée de carbonate de sodium jusqu'à commencement de cristallisation. On répète cette opération jusqu'à ce que les eaux-mères présentent la couleur bleue pure de la résazurine sans mélange de violet dû à la résorufine.

Le sel sodique de la résazurine cristallise en aiguilles vertes à éclat métallique de plusieurs centimètres de longueur, solubles dans l'eau, très peu solubles dans les dissolutions de sel marin ou de carbonate de sodium. Les dissolutions sont d'une belle couleur bleue et présentent une magnifique fluorescence d'un rouge brique.

La résazurine, mise en liberté par addition d'un acide à la dissolution du sel sodique, cristallise dans l'acide acétique en petits prismes verts, qui se décomposent sans fondre et ont pour for-

mule $C^{12}H^7AzO^4$. La résazurine jouit de faibles propriétés basiques. Elle forme avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate bien cristallisé. Le sel sodique renferme un atome de Na. Le sel de baryum, peu soluble, a pour formule $(C^{12}H^6AzO^4)^2Ba$, le sel d'argent est un précipité volumineux floconneux. Les alcalis caustiques décomposent la résazurine avec dégagement d'ammoniaque.

Ether éthylique $C^{12}H^6AzO^4.C^2H^5$. — Ce corps se prépare par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent mis en suspension dans l'alcool. On fait bouillir au réfrigérant à reflux et on abandonne à la cristallisation le liquide alcoolique filtré. Il se dépose des aiguilles d'un rouge foncé, fusibles à 215°, constituées par l'éthylrésazurine.

Mono-acétylrésazurine $C^{12}H^6AzO^4.C^2H^3O$. — On chauffe au bain-marie un mélange à parties égales du sel sodique de la résazurine et d'acétate de sodium déshydraté avec 12-15 parties d'anhydride acétique. On verse dans l'eau et on purifie ce produit par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles d'un rouge rubis de plusieurs centimètres de longueur, fusibles à 222°. Dans la préparation de ce dérivé, il importe de ne pas prolonger l'action de l'anhydride acétique, car il se formerait dans ce cas de l'acétylrésorufine.

Résazurine tétrabromée. — On obtient ce corps en faisant agir un acide sur une dissolution alcaline de brome et de résazurine.

Le *sel sodique* a pour formule $C^{12}H^2Br^4AzO^4Na + 2H^2O$. — Il se dissout en bleu dans l'alcool et cristallise en aiguilles vertes douées d'éclat métallique.

Résorufine $C^{12}H^7AzO^3$. — La diazorésorcine (résazurine) a une grande tendance à se transformer en résorufine; on prépare cette dernière en chauffant avec une dissolution de bisulfite de sodium la résazurine fraîchement précipitée. La résorufine est purifiée par cristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré ou dans l'aniline bouillante.

Les propriétés de la résorufine ont été décrites en détail par Weselsky et Benedikt.

Ether éthylique (*éthylrésorufine*). — Ce corps se prépare par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent de la résorufine; il cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées, fusibles à 225°, ayant pour formule $C^{12}H^6AzO^3.C^2H^5$.

Acétylrésorufine $C^{12}H^6AzO^3.CO.CH^3$. — On la prépare en traitant à l'ébullition la résorufine ou la résazurine par l'anhydride

acétique et l'acétate de sodium. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles de plusieurs centimètres de longueur, fusibles à 223°.

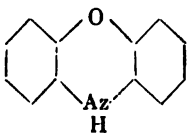
Bleu fluorescent. — Les auteurs ont analysé le sel de sodium de ce corps et ont trouvé la formule $C^{12}H^{2}Br^{4}AzO^{3}Na + 2H^{2}O$. Il cristallise en magnifiques aiguilles brillantes vertes. On le prépare par l'action du brome sur la résorufine comme la tétrabromorésazurine en partant de résazurine.

Hydrorésorufine $C^{12}H^{9}AzO^{3}$. — En chauffant la résorufine avec une dissolution acide de chlorure stannieux, il se dépose par le refroidissement de larges aiguilles incolores, se colorant rapidement en vert à l'air, de chlorhydrate d'hydrorésorufine.

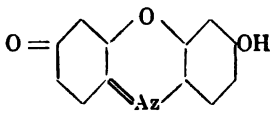
Par ébullition avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, il se sépare en versant le produit dans l'eau, des aiguilles jaunâtres, que l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique; on obtient ainsi des aiguilles soyeuses de plusieurs centimètres de longueur, fusibles à 216° et constituées par la *triacéthylhydrorésorufine* $C^{12}H^{6}AzO^{3}(COCH^{3})^{3}$.

Le chlorhydrate d'hydrorésorufine, distillé avec du zinc en poudre, donne des quantités considérables de diphénylamine.

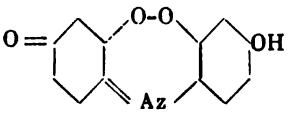
Constitution de la résorufine et de la résazurine. — A la suite de considérations qu'il serait trop long d'exposer ici, l'auteur envisage la résorufine comme un dérivé de la *phénoxazine* de Bernthsen



La résorufine devient



et la résazurine



La formule de la résorufine s'appuie entre autres sur les synthèses suivantes qui donnent naissance à ce composé :

1° Action de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de nitrosophénol et de résorcine;

2° Action du peroxyde de manganèse sur une dissolution sulfurique de paramidophénol et de résorcine;

3° Action du peroxyde de manganèse sur un mélange de phénol et d'amidorésorcine dissymétrique en solution sulfurique. En remplaçant dans cette réaction le phénol par l'orthocrésylol on obtient un homologue de la résorufine. Le paracrésylol ne donne pas de matière colorante;

4° Enfin, la résorufine se forme par l'action de la quinonechlomide $C^6H^4O = AzCl$, sur une dissolution sulfurique de résorcine.

G. DE B.

Matières colorantes; H.-H. LEIGH (brevet anglais n° 161333. *Industries*, t. **6**, p. 376). — On fait agir 1 molécule de tétrazo-biphényle, de tétrazo-stilbène, de tétrazo-fluorène, de tétrazo-naphtaline, ou de leurs homologues sur 1 molécule de naphtylamine, puis sur 1 molécule d'orcine. Par exemple 28 parties de sulfate de benzidine sont transformées en tétrazo-diphényle. La solution est alors versée dans 25 parties de naphtylamine-monosulfonate de sodium et 100 parties de soude caustique, dissous dans 5000 parties d'eau. On agite pendant douze heures, et on ajoute 14 parties d'orcine en solution aqueuse. On continue l'agitation pendant quinze heures, en élevant peu à peu la température jusqu'à l'ébullition. On précipite alors par le sel, on filtre, on presse et on sèche.

La couleur ainsi obtenue teint en rouge le coton, sans mordant, en bain alcalin, et la couleur résiste au savonnage.

En remplaçant la benzidine, par la tolidine, on a une nuance plus bleue, etc.

P. A.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 18 1.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 9 JANVIER 1891.

Présidence de M. GRIMAUX.

Est nommé membre de la Société :

M. NAGELLI.

Sont proposés pour devenir membres :

M. DESESQUELLE, interne à Lariboisière, présenté par MM. PATEIN et BÉHAL ;

M. REVERCHY, chez M. Couillaud, à Nantes, présenté par MM. BOUVEAULT et HANRIOT ;

M. MOUY, pharmacien de 1re classe, à Senlis, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. GLAIZE, pharmacien à l'Hôtel-Dieu, à Paris, présenté par MM. GAUTIER et FAUCONNIER ;

M. PAUL JANNETTAZ, ingénieur des arts et manufactures, présenté par MM. FRIEDEL et JANNETTAZ ;

M. H. KNIEDER, administrateur délégué des établissements Malétra, à Petit-Quevilly (Seine-Inférieure), présenté par MM. GRIMAUX et FRIEDEL.

M. FRIEDEL offre, de la part de M. ROUSSILLE, un portrait de Ad. WURTZ. Le président adresse ses remerciements à M. Roussille et décide que le portrait sera placé dans la salle des séances de la Société, ainsi que le médaillon de M. Chevreul, offert dans une précédente séance.

M. FRIEDEL dépose sur le bureau divers mémoires de M. ISTRATI, qui seront insérés au *Bulletin*.

M. A. GAUTIER est nommé président pour l'année 1891.

MM. ADRIAN et COMBES sont nommés vice-présidents pour 1891 et 1892.

M. Verneuil est nommé secrétaire pour 1891 et 1892.

M. Hanriot est nommé secrétaire pour 1891.

MM. Lindet et Bouveault sont nommés vice-secrétaires.

M. Petit est nommé trésorier pour deux ans.

M. Cloez est nommé archiviste pour deux ans.

MM. Grimaux, Vyrouboff, Maquenne, Adam et Carnot sont nommés membres du conseil.

MM. Raoult et Œschner de Coninck sont nommés membres du conseil non résidents.

En conséquence, le bureau et le conseil pour l'année 1891 sont ainsi composés .

Président : M. A. Gautier.

Vice-présidents : MM. Ch. Lauth, A. Lebel, Adrian et A. Combes.

Secrétaires : MM. Hanriot et Verneuil.

Vice-secrétaires : MM. Lindet et L. Bouveault.

Trésorier : M. Petit.

Archiviste : M. Ch. Cloez.

Membres du conseil : MM. Joulie, Scheurer-Kestner, Schneider, A. Carnot, Friedel, Schutzenberger, Berthelot, Béhal, Grimaux, Vyrouboff, Maquenne et Adam.

Membres du conseil non résidents : MM. Haller, Raoult et Œschner de Coninck.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 12. — Sur les hexachlorures de benzène; par M. C. Friedel.

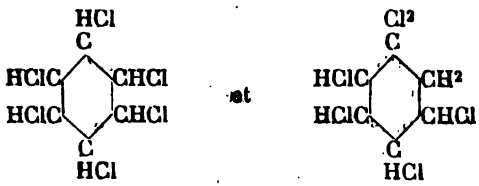
M. J. Meunier a découvert, il y a quelque temps (1), ce fait intéressant qu'il existe deux hexachlorures de benzène $C^6H^6Cl^6$ et que, du produit formé par l'action du chlore au soleil sur le benzène bouillant, on peut extraire, par divers procédés, à côté de l'hexachlorure connu depuis Faraday et Mitscherlich, fondant à 157°, cristallisant en prismes clinorhombiques, une petite quantité

(1) *Bull. Soc. chim.* (2), t. **41**, p. 530; *Annales de chim. et de phys.* (6), t. **10**, p. 223.

d'un composé isomérique, fondant vers 210°, en se sublimant en même temps, et cristallisant en octaèdres réguliers.

Ces deux isomères, étant traités par les alcalis, fournissent un même benzène trichloré.

Il n'était pas impossible dans les idées courantes sur la saturation du carbone et sur la formule du benzène de se rendre compte de l'existence de deux pareils isomères. Il suffisait de supposer que la simple fixation du chlore était accompagnée d'une réaction de substitution faite avec dégagement d'acide chlorhydrique; ce dernier se serait fixé en petite quantité sur le benzène, en donnant un composé dans lequel deux atomes de chlore se trouveraient rattachés au même atome de carbone. Les deux hexachlorures seraient donc représentés par les deux schémas suivants :



Cette interprétation des faits, tout en étant admissible à la rigueur, ne rend pas compte de la plus grande stabilité de l'hexachlorure octaédrique, ni de ce fait que celui-ci se forme en proportion au moins aussi grande quand on opère de manière à éviter autant que possible la production de composés de substitution du benzène faits avec dégagement d'acide chlorhydrique, ce à quoi l'on arrive en opérant au soleil avec un courant lent de chlore, et en ayant soin de bien refroidir le benzène.

Mais il est une autre manière de considérer cette isomérie qui se présente tout naturellement depuis que les chimistes ont été conduits à considérer non plus seulement les relations de saturation des atomes traduites sur le plan, mais des relations de position dans l'espace résultant des conditions de la saturation. M. Bœyer a été le premier à faire remarquer, dans sa belle série de recherches sur la structure du benzène (1), que ces considérations pouvaient s'appliquer aux dérivés d'addition du benzène, et à exprimer ces relations de position par les mots de *cis* et de *cis-trans* (ou plus simplement de *trans*), suivant que les éléments ou groupes univalents qui modifient par substitution les dérivés hydrogénés du benzène se trouvent placés d'un même côté du

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 245, p. 131.

plan qui renferme les centres de gravité des atomes de carbone, ou des deux côtés de ce plan.

On sait que MM. Le Bel et Van't Hoff ont montré, par un ensemble de recherches d'une extrême importance que l'on arrive à mettre en relation le pouvoir rotatoire des composés organiques, et aussi à donner l'interprétation de certaines isoméries rebelles aux explications habituelles, en représentant l'atome de carbone comme un tétraèdre, ce qui indique sa quadrivalence, et comme un tétraèdre régulier, ce qui exprime que les quatre valences sont égales, au moins toutes choses égales d'ailleurs. Ce n'est là sans doute qu'une image assez grossière de la réalité, et l'on s'approcherait peut-être plus de celle-ci en se figurant l'atome de carbone comme formé d'un centre autour duquel existerait une action répulsive s'étendant jusqu'à un rayon donné, et de quatre centres d'attraction placés régulièrement autour du premier comme les quatre sommets d'un tétraèdre et exerçant autour d'eux leur action, à une distance moindre que le rayon de la sphère répulsive, mais telle néanmoins que celle-ci soit coupée par la surface des sphères attractives en quatre cercles que l'on peut imaginer aussi petits que l'on veut et se réduisant même à des points. On revient ainsi, comme l'on voit, au symbole tétraédrique, qui est bien plus commode à manier.

Si nous cherchons à construire la molécule du benzène, en partant de cette donnée et en admettant que la saturation de deux valences l'une par l'autre, la simple liaison, comme on dit, soit exprimée par le contact de deux sommets appartenant à deux tétraèdres, et la saturation de quatre valences appartenant à deux atomes de carbone, ou la double liaison par la coïncidence de deux arêtes de deux tétraèdres, on arrive à une figure comme la suivante (*fig.* 1), qui n'est, en définitive, que la traduction dans l'espace de la formule à doubles liaisons de M. Kekulé.

On sait à quelles objections cette formule a donné lieu. Il semblait qu'elle indiquât l'existence possible de deux orthodérivés du benzène.

Nous pensons que cette objection peut être écartée par l'hypothèse très simple et très naturelle que l'action d'un atome, ou d'un groupe qui remplace un atome d'hydrogène, sur les autres atomes dépend de la distance, toutes choses égales d'ailleurs. Or, on voit que chaque atome d'hydrogène est porté par un atome de carbone lié lui-même par une valence à un atome de carbone exactement pareil, et par deux valences à un autre. Ils sont donc dans des conditions exactement pareilles, et il semble naturel d'admettre

que si les distances des atomes d'hydrogène ou de ceux qui les remplacent, c'est-à-dire des sommets libres des tétraèdres, sont égales, les actions réciproques seront égales.

Or, il est facile de satisfaire à cette condition dans une figure formée par trois groupes de deux tétraèdres chacun unis par une arête commune, chaque groupe étant soudé aux deux autres par une valence, ce qui n'est autre chose que la traduction stéréochimique de la formule de M. Kekulé.

Le calcul indique que les sommets libres des tétraèdres seront équidistants quand les arêtes de l'hexagone des sommets extérieurs

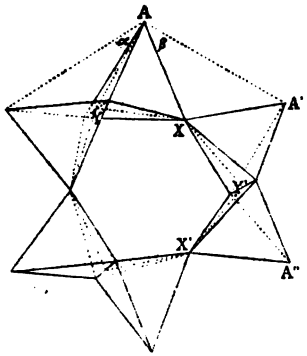


Fig. 1.

feront, avec les arêtes des tétraèdres qui sont situées dans le même plan, des angles $\beta = 39° 1' 58''$, et avec les intersections du même plan avec les faces extérieures des tétraèdres normales au plan P des angles $\alpha \equiv 26° 14'$ (fig. 1).

Alors les angles de l'hexagone symétrique, formé par les intersections du plan qui renferme les sommets libres avec les faces intérieures des tétraèdres normales à ce plan, seront de 148° 36' aux sommets où se font les simples liaisons X et de 91° 24' aux sommets où se font les doubles liaisons Y.

De la sorte, on obtient une figure d'une grande symétrie, dans laquelle il est bon de remarquer que les tétraèdres successifs sont fort peu déviés de la position qui semble devoir être leur position normale par rapport à ceux auxquels ils sont rattachés si les tétraèdres étaient unis simplement deux à deux.

En effet, la direction, qui paraît devoir être celle de l'attraction pour deux tétraèdres unis par un sommet, est celle qui va des sommets aux centres de gravité des bases, c'est-à-dire celle des

axes ternaires du cube, qui font, avec les arêtes du tétraèdre, des angles de 35° 16'. La déviation de cette direction, pour la figure ci-dessus, est de 3° 46' pour chacun des tétraèdres.

Pour les doubles liaisons, l'action attractive semble devoir s'exercer suivant le plan bissecteur des dièdres opposés des deux tétraèdres réunis par une arête. La déviation est un peu plus forte et monte, pour chaque tétraèdre, à 9°.

On voit qu'en somme ces déformations sont peu importantes pour amener à une symétrie aussi parfaite. Il importe d'ailleurs de remarquer que l'hexagone intérieur ne peut être régulier qu'en supposant qu'il y a une déviation des tétraèdres par rapport aux directions d'attraction indiquées plus haut. Ces déviations seraient nulles si les angles de l'hexagone intérieur étaient de 109°28' aux doubles liaisons et de 141°4' aux simples liaisons. Dans ce cas, les côtés adjacents de l'hexagone extérieur seraient entre eux comme 1 : 8,155.

En admettant pour le benzène le symbole qui vient d'être ainsi construit, et dans lequel existent de doubles liaisons, comme dans les corps de la série grasse, quoique dans des conditions un peu différentes, qui semblent suffire pour expliquer les différences de propriétés qui existent entre les deux séries, — en admettant ce symbole, il est facile de voir que les produits d'addition devront se former, comme d'habitude, par la rupture d'une double liaison, et qu'en conséquence, lors d'une addition de 2Cl, par exemple, les arêtes des deux tétraèdres qui aboutissent à la liaison commune viendront se placer dans le plan qui passe par les liaisons simples primitives, tandis que les arêtes, qui portent chacune un atome d'hydrogène et un atome de chlore, se placeront normalement à ce plan, et cela de telle façon que les 2 atomes de chlore se trouvent d'un même côté du plan, dans la position *cis*, pour se servir de l'expression de M. Bæyer.

En poursuivant ce raisonnement, on voit qu'il ne peut se former par addition de $3Cl^2$ au benzène que deux composés : l'un *cis* et l'autre *cistrans* ou *trans*, ainsi qu'on le voit sur les figures 2 et 3.

Dans le dernier, 4 atomes de chlore, rattachés à des atomes de carbone consécutifs, sont placés d'un même côté du plan de la molécule et les 2 autres de l'autre côté.

On peut même remarquer que, si la rupture des doubles liaisons par le chlore se produisait indifféremment des deux manières dont elle peut se faire pour chaque liaison, on devrait avoir toujours pour 1 partie de l'isomère *cis* 3 parties de l'isomère *trans*.

En effet, après la fixation de la première molécule de chlore, la

deuxième pourrait se fixer de deux manières différentes et fournir, si tout se faisait indifféremment dans les deux sens, autant du composé *cis* que du composé *trans*. Pour la troisième molécule, agissant sur le tétrachlorure *cis*, elle donnerait autant d'hexachlorure *cis* que d'hexachlorure *trans*. Agissant d'autre part sur le composé *trans*, elle ne pourrait donner que l'hexachlorure *trans*, c'est-à-dire en somme 1 de *cis* pour 3 de *trans*.

Nous ferons remarquer tout de suite que ces conclusions, qui seraient parfaitement rigoureuses si les produits formés par l'addi-

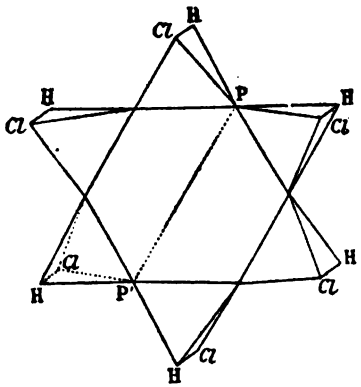


Fig. 2.

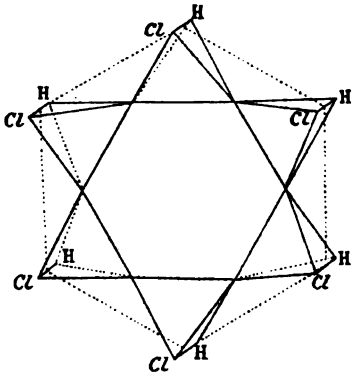


Fig. 3.

tion du chlore étaient des composés énantiamorphes, ne différant que par le pouvoir rotatoire, ne le sont plus quand il s'agit, comme dans le cas présent, de corps isomériques différant l'un de l'autre d'une manière plus profonde par leur structure et par leurs propriétés.

Néanmoins, les différences d'action du chlore sur les composés intermédiaires formés peuvent être faibles, au moins dans certaines circonstances, et le raisonnement ci-dessus exposé nous donner une idée approximative de ce qui se passe.

C'est ce qui a lieu pour le benzène quand on le soumet au soleil, à l'action d'un courant lent de chlore, en ayant soin de bien refroidir.

On peut alors du mélange des deux hexachlorures, par des cristallisations successives dans le chloroforme, séparer 1 partie d'hexachlorure octaédrique pour 4 ou même 3,5 parties d'hexachlorure clinorhombique.

L'hexachlorure clinorhombique se dissout à 15°,25 dans 22,8 parties de chloroforme et à 18°,25 dans 15,4 parties de benzène cristallisable.

L'hexachlorure octaédrique à 20° dans 775,1 parties de chloroforme, et à 17°,25 dans 212,7 parties de benzène.

L'expérience a été répétée plusieurs fois et a donné toujours à peu près le même résultat. Il faut remarquer d'ailleurs que la séparation n'est jamais absolue, et qu'il reste toujours une petite quantité d'un mélange dont on n'arrive plus à retirer ni l'un ni l'autre hexachlorure. La quantité en est d'autant plus grande que l'on a moins pris soin de refroidir le benzène, et la difficulté de séparation provient sans doute de la formation d'une certaine quantité de benzènes chlorés.

Il importe d'ajouter que les proportions des deux chlorures sont très différentes quand on étend le benzène de chloroforme ; dans ce cas, il se produit beaucoup moins d'hexachlorure octaédrique en proportion. On n'en a eu que 1 pour 45 p. de chlorure ordinaire.

En outre des proportions relatives des deux hexachlorures formés, qui semblent indiquer qu'il faut attribuer à l'hexachlorure octaédrique la formule *cis*, nous ferons remarquer que la symétrie plus grande de la formule mise en regard de la stabilité plus grande de l'hexachlorure de M. Meunier, de sa densité plus forte, de son point d'ébullition plus élevée, devaient conduire à la même conclusion.

Il est encore un autre argument qui nous semble important et dans lequel nous rencontrons entre la symétrie cristalline et la symétrie moléculaire une coïncidence qui peut être difficilement considérée comme fortuite.

Si l'on se reporte à la figure 2, on voit que la molécule de l'hexachlorure ordinaire a une symétrie clinorhombique. Elle admet un seul plan de symétrie dont la trace sur le plan des simples liaisons est PP', auquel un axe de symétrie est perpendiculaire.

Or, l'hexachlorure *ordinaire* cristallise en prismes clinorhombiques.

Quant à l'hexachlorure de M. Meunier , il a été décrit par ce jeune savant comme cristallisant en octaèdres du type cubique sans action sur la lumière polarisée.

Lorsqu'on le fait cristalliser dans le benzène ou dans le chloroforme, il s'y dépose en jolis octaèdres extrêmement brillants, qui ont exactement l'aspect et même les angles de l'octaèdre régu-

lier, quoique les faces ne soient pas exactement en zone et donnent pour la plupart des images multiples. Mais lorsqu'on les examine en lumière polarisée, on voit qu'ils agissent sur celle-ci. On reconnaît que les octaèdres sont formés par le groupement de huit pyramides ayant pour bases les faces de l'octaèdre et ayant leurs sommets réunis au centre du cristal. Ces pyramides sont formées d'une substance biréfringente à un axe négatif, et l'axe optique pour chaque pyramide coïncide avec l'axe de la pyramide.

Si le cristal que l'on observe est couché sur une face de l'octaèdre, deux pyramides, la supérieure et l'inférieure, dont l'axe commun coïncide avec celui de l'instrument, sont sans action sur la lumière; par contre, les six pyramides latérales agissent toutes, sauf quand on amène leurs sections principales, c'est-à-dire les plans normaux aux bases passant par les sommets latéraux de l'octaèdre, à coïncider avec le plan de polarisation du polariseur ou de l'analyseur croisés.

Il ne faut pas oublier que les pyramides contiguës se recouvrent en partie, ce qui complique un peu le phénomène.

En taillant un cristal parallèlement à une face de l'octaèdre, j'ai pu faire disparaître l'une des pyramides ayant sa base parallèle à cette face, et une portion des trois pyramides inférieures contiguës. J'ai vu alors en lumière parallèle une petite région centrale hexagonale, sans action sur la lumière polarisée, entourée de six secteurs qui agissent, sauf quand leurs sections principales coïncident avec les plans de polarisation du polariseur ou de l'analyseur croisés.

Lorsqu'on peut observer un cristal posé sur une face du cube, ce qui arrive parfois, les cristaux déposés dans le benzène présentant souvent, outre les faces a^1, les faces p, on voit celle-ci coupée par ses diagonales en triangles qui s'éteignent simultanément lorsque les arêtes de la face p sont parallèles ou perpendiculaires au plan de polarisation.

La biréfringence de la substance est très faible, et on n'a pas eu jusqu'ici de cristaux assez épais pour permettre de voir les anneaux en lumière convergente.

Il n'en est pas moins certain que nous avons affaire à une substance pseudocubique rentrant dans la catégorie dejà nombreuse que M. Mallard a fait connaître, et dont les octaèdres sont formés par le groupement de huit pyramides triangulaires appartenant à une substance à symétrie cristalline rhomboédrique ou hexagonale.

Or, comme nous l'avons montré plus haut, la symétrie de la

molécule du deuxième hexachlorure de benzène, si l'on accepte l'hypothèse énoncée, a une symétrie moléculaire hexagonale.

C'est, pensons-nous, une raison de plus pour admettre l'interprétation des faits que nous avons proposée ci-dessus.

N° 13. — Sur la phénanthridine; par MM. Amé PICTET et H.-J. ANKERSMIT.

On sait que l'acridine doit être considérée, au point de vue de sa constitution chimique, comme de l'anthracène chez lequel un des groupes CH du noyau central serait remplacé par un atome d'azote. Nous avons obtenu une base isomérique qui est dans une relation semblable avec le phénanthrène, et que nous avons nommée pour cette raison *phénanthridine*. La constitution de ce corps doit, d'après les deux modes de formation que nous en avons observés, être exprimée par la formule suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{-}CH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \| \\ C^6H^4\text{-}Az \end{array}.$$

La phénanthridine se forme, en premier lieu, lorsque l'on fait passer les vapeurs de la benzylidène-aniline à travers un tube de fer chauffé au rouge vif. Il y a alors élimination de deux atomes d'hydrogène et soudure des deux noyaux benzéniques :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH \\ \qquad\;\; \| \\ C^6H^4\text{-}Az \end{array} = \begin{array}{l} C^6H^4\text{-}CH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \| \\ C^6H^4\text{-}Az \end{array} + H^2.$$

Le produit de la distillation renferme, outre la phénanthridine, de la benzine, du benzonitrile, de l'aniline et du diphényle. Il est agité avec de l'acide chlorhydrique dilué qui s'empare des substances basiques. A la solution acide, fortement colorée en jaune, on ajoute du chlorure mercurique qui précipite la phénanthridine sous la forme de chloromercurate.

Dans une seconde synthèse de la phénanthridine, nous avons pris comme point de départ le phénanthrène lui-même, et l'avons transformé successivement, par des réactions connues, en phénanthrène-quinone, diphénylène-cétone et acide orthophénylbenzoïque. Ce dernier a été nitré, puis réduit au moyen de l'ammoniaque et du zinc en poudre. Nous avons ainsi obtenu, à côté de plusieurs acides amidés isomériques, un corps dépourvu de pro-

priétés acides, auquel l'analyse assigne la composition d'une *oxyphénanthridine* $C^{13}H^{9}AzO$, et qui, vu son mode de formation, ne peut posséder que l'une des deux constitutions suivantes :

$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{-}CO \\ | \quad\; | \\ C^6H^4\text{-}AzH \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^6H^4\text{-}CGH \\ | \quad\; \| \\ C^6H^4\text{-}Az \end{array} .$$

Distillé sur du zinc en poudre, il fournit la phénanthridine.

Préparée suivant l'un ou l'autre de ces procédés, la phénanthridine se présente sous la forme de longues aiguilles, fusibles à 104°. Ses propriétés ont une grande analogie avec celles de l'acridine. Son odeur est piquante et provoque l'éternuement. Ses sels sont colorés en jaune et possèdent en solution aqueuse une belle fluorescence bleue.

Traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, la phénanthridine fournit un produit d'addition avec deux atomes d'hydrogène, et se transforme en une base secondaire dont les sels sont incolores et dépourvus de fluorescence.

N° 14. — Recherche et dosage de très petites proportions d'aluminium dans les fontes et les aciers ; par M. Adolphe CARNOT.

L'aluminium est employé depuis peu, dans quelques usines, soit à l'état de métal à peu près pur, soit à l'état de ferro-aluminium, pour donner aux aciers et aux fontes des qualités spéciales, particulièrement appréciées pour le moulage. Il suffit, en effet, d'une proportion d'aluminium très petite, ordinairement inférieure à un millième, pour éviter la production de soufflures dans les pièces moulées, non seulement avec des fontes ou aciers très carburés, mais même avec les aciers les plus doux, auxquels on donne quelquefois le nom de fers moulés.

L'aluminium paraît agir principalement comme réducteur sur l'oxyde de fer disséminé dans le métal. On obtient de même un effet de réduction avec le ferro-silicium ; mais la silice produite peut réagir sur le carbone et donner naissance à des bulles gazeuses d'oxyde de carbone et par conséquent à des soufflures dans le métal, tandis que l'alumine formée reste sans action sur le carbone.

Ce n'est probablement pas le seul rôle de l'aluminium ; car les expériences faites sur des aciers ou des fers chauffés seulement jusqu'à l'état pâteux, auxquels on ajoute 5/10000 d'aluminium, semblent indiquer qu'il augmente la fusibilité du métal dans des

proportions jusqu'ici inexpliquées. D'autre part, on a trouvé qu'il augmente la ténacité de l'acier et la résistance de la fonte, à la condition toutefois que le métal ne renferme ni phosphore, ni silicium, ni cuivre en quantités appréciables.

Il reste beaucoup à faire pour bien connaître l'influence et le mode d'action de l'aluminium. On est vraiment encore bien peu avancé sur ce point; car on oserait à peine affirmer qu'après introduction de quelques dix millièmes d'aluminium, il en reste effectivement une partie à l'état d'alliage et qu'il n'a pas entièrement disparu après avoir servi à l'épuration du métal.

Pour l'étude approfondie de cette question, il faut des expériences très nombreuses éclairées par l'analyse : il est donc nécessaire que les métallurgistes aient entre les mains un procédé exact et simple, permettant de reconnaître et de doser de très petites proportions d'aluminium dans le fer. C'est dans ce but que je vais exposer la méthode que j'emploie et que j'enseigne depuis huit ans à l'École des mines.

Mes recherches datent de juillet 1882; elles ont été entreprises sur la demande de M. Lan, alors professeur de métallurgie à l'École des mines (mort depuis, directeur de l'École, en 1885). Devançant sur ce point l'opinion générale des métallurgistes, M. Lan pensait que la présence de très faibles quantités d'aluminium ou de métaux alcalino-terreux pouvait influer beaucoup sur les qualités des fontes, des fers et des aciers. Il me fit envoyer, à cette époque, des échantillons de fontes des différentes usines de la Société de Châtillon-Commentry, en me priant d'y chercher les minimes quantités d'aluminium qu'il croyait devoir exister au moins dans quelques-unes d'entre elles, fournies par le traitement de minerais très alumineux du Berry.

Les résultats de mes analyses furent presque absolument négatifs pour les fontes; car je n'y trouvai que des traces douteuses d'alumine, que l'on pouvait attribuer à de petites inclusions de laitier. Elles révélèrent, au contraire, la présence d'un peu d'aluminium dans quelques échantillons d'aciers fondus, obtenus sur des soles argileuses à de très hautes températures.

De semblables recherches n'avaient guère alors qu'un intérêt théorique, et je négligeai de les publier à ce moment, préférant attendre de pouvoir le faire de concert avec M. Lan, lorsque ses idées seraient mieux fixées sur l'influence des métaux terreux. Mais, depuis cette époque, l'introduction artificielle de l'aluminium dans les fontes et les aciers de moulage commençant à se faire

dans l'industrie a donné à la question du dosage de ce métal une importance beaucoup plus grande.

La méthode que je vais exposer est fondée sur des réactions que j'ai depuis longtemps signalées et dont j'ai indiqué plusieurs applications (*Comptes rendus*, 18 juillet 1881, 8 mai 1882, 7 avril 1884) : l'alumine peut être précipitée intégralement à l'état de phosphate neutre par ébullition dans une liqueur faiblement acétique ; cette précipitation réussit également bien en présence d'une quantité considérable de fer, qui n'est pas précipité, si l'on a eu la précaution de réduire préalablement le sel ferrique en sel ferreux au moyen de l'hyposulfite de soude.

Appliquant ces principes au cas spécial de la recherche de très petites quantités d'aluminium dans la fonte, le fer ou l'acier, on opère de la façon suivante :

On prend une quantité de métal un peu grande, 10 grammes par exemple, et on l'attaque par l'acide chlorhydrique dans une capsule de platine. On évite, autant que possible, l'emploi du verre ou de la porcelaine, pour ne pas s'exposer à l'introduction accidentelle, dans le liquide, d'alumine provenant des vases.

Lorsque le métal est entièrement dissous, sans laisser la solution se peroxyder à l'air, on l'étend d'eau distillée et on la fait passer dans une fiole ou un verre de Bohême, en lavant plusieurs fois par décantation et retenant sur un filtre les parties insolubles, graphite, silice, etc. Une certaine quantité de silice peut rester dissoute et devra être éliminée plus tard ; mais il y a avantage à ne pas faire cette élimination au début par évaporation à sec de la solution, qui contient une masse énorme de sel ferreux.

On neutralise en majeure partie l'acide libre par l'ammoniaque et ensuite par le carbonate de soude, puis on ajoute de l'hyposulfite de soude ; lorsque la coloration violette a entièrement disparu et qu'il ne reste plus de sel ferrique dans la dissolution devenue complètement incolore, on y verse 2 centimètres cubes ou 3 centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate de soude et 20 centimètres cubes environ d'une solution d'acétate de soude ; on chauffe alors et on porte à l'ébullition, qu'on entretient pendant trois quarts d'heure environ, aussi longtemps qu'on perçoit la moindre odeur d'acide sulfureux.

Il se fait un précipité, ordinairement peu volumineux, de phosphate d'alumine mêlé de soufre et contenant un peu de silice et de phosphate ferrique. Ce précipité est reçu sur un filtre et lavé avec un peu d'eau bouillante, puis placé au-dessus d'une capsule de

platine et traité à chaud par 10 centimètres cubes ou 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu d'eau.

La solution est évaporée à sec et le résidu maintenu à 100° pendant une heure, afin que la silice devienne complètement insoluble dans les acides. On reprend alors par un peu d'acide chlorhydrique étendu, en chauffant pour redissoudre tout le phosphate d'alumine et celui de fer; on filtre pour enlever les dernières portions de silice, on étend de 100 centimètres cubes d'eau froide environ et l'on renouvelle la précipitation du phosphate d'alumine par la même méthode, c'est-à-dire : neutralisation presque complète de l'acide par le carbonate de soude, addition d'hyposulfite, à froid, et, plus tard, d'un mélange dissous à l'avance de 2 grammes d'acétate et 2 grammes d'hyposulfite, ébullition d'une demi-heure et filtration sur un petit filtre en papier lavé aux acides et ne laissant pas de cendres.

La silice et le peu de fer qui étaient restés dans le premier précipité ont été ainsi complètement éliminés du second ; celui-ci, après lavage à l'eau bouillante, est séché, calciné et pesé.

Le phosphate d'alumine ainsi obtenu ($PhO^5Al^2O^3$) renferme 22,45 0/0 d'aluminium.

L'opération entière ne demande que quelques heures et donne des résultats exacts.

N° 15. — Action du chlore sur la méthyléthylcétone ; par M. D. VLADESCO.

L'action directe du chlore sur les acétones non aromatiques n'a été complètement étudiée que sur le premier terme de la série, sur la diméthylcétone.

M. Cloëz (1), entre autres chimistes qui se sont occupés de cette question, a montré que sous l'influence de la lumière solaire on peut arriver jusqu'à la substitution totale de l'hydrogène par le chlore, c'est-à-dire à la diméthylcétone hexachlorée.

Il était intéressant de poursuivre cette action sur d'autres acétones supérieures, qui, par leur constitution, se distinguent assez notablement de la diméthylcétone. Mais il y avait ici, même dans le cas d'une action régulière du chlore, à prévoir d'autres difficultés, surtout pour établir les formules rationnelles des dérivés qui pouvaient résulter de cette action. J'ai entrepris cette étude, malgré

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 29. p. 686.

ces difficultés, sur quelques acétones autres que la diméthylcétone dans l'espoir d'arriver à quelques résultats généraux.

J'ai donc commencé, sur les conseils de M. Friedel, à étudier d'abord l'action du chlore sur la *méthyléthylcétone*, le premier terme des acétones dissymétriques. Les résultats auxquels je suis arrivé jusqu'à présent feront l'objet de cette note.

Mes premières recherches datent du mois de mai dernier et ont été faites sur la méthyléthylcétone que j'avais retirée des huiles légères de la distillation du bois (1), huiles que M. Scheurer-Kestner a bien voulu envoyer au laboratoire de M. Friedel. A ce propos je me fais un plaisir d'adresser ici à M. Scheurer-Kestner, ainsi qu'à M. Friedel, mes respectueux remerciements.

Ces essais ont été continués sur la méthyléthylcétone de synthèse, provenant de la décomposition de l'acétylacétate d'éthyle monométhylé, d'après le procédé recommandé par M. Böcking (2).

J'ai introduit 100 grammes de méthyléthylcétone pure dans un ballon d'un demi-litre environ. Le ballon était en communication d'un côté avec un appareil à dégagement de chlore et de l'autre côté avec un réfrigérant ascendant. Toutes les dispositions ont été prises pour avoir un courant de chlore assez lent, sec et exempt d'acide chlorhydrique. Le réfrigérant était en rapport avec un flacon contenant de l'eau distillée, taré d'avance, qui, par des pesées fréquentes, permettait de suivre le progrès de la chloruration. L'action commence dès que le liquide est saturé de chlore, et se manifeste par le dégagement de l'acide chlorhydrique ; en même temps le liquide s'échauffe. Pour avoir une chloruration régulière, on empêche l'échauffement en plongeant le ballon dans un bain d'eau froide.

L'opération est arrêtée quand le poids d'acide chlorhydrique dégagé correspond à l'état de chloruration qu'on veut obtenir. Dans le cas présent, il égalait la moitié du poids de la méthyléthylcétone employée, ce qui correspondait au moins à une transformation totale du liquide en dérivé monochloré. Pour atteindre ce résultat, il a fallu plus de 24 heures par un temps couvert. Le soleil, d'ailleurs, accélère beaucoup l'opération. Ensuite, on chasse l'excès de chlore et d'acide chlorhydrique par un courant d'acide carbonique; on lave avec de l'eau contenant très peu de carbonate de potassium, puis à l'eau pure; on sèche le liquide sur du chlo-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 3, p. 513.
(2) *Liebig's Ann.*, t. 204, p. 17.

rure de calcium fondu, pour le soumettre enfin à la distillation fractionnée, en se préservant contre l'action piquante des vapeurs.

Après quatre fractionnements avec un petit appareil Le Bel et Henninger, on a retiré des 160 grammes, que pesait le liquide brut après la chloruration, les portions suivantes :

De 95-114°.....	4 grammes		De 140-150°.....	7 grammes	
114-116°.....	68	—	150-164°.....	12	—
116-130°.....	16	—	164-166°.....	34	—
130-140°.....	9	—	167-170°.....	5	—

et comme résidu un insignifiant dépôt charbonneux (1).

Le liquide se sépare, comme on voit, en deux parties, bouillant à des températures très différentes. Deux corps ont pris ainsi naissance.

A. Le premier, passant vers 114-116, a donné à un premier dosage de chlore :

Matière.....	0,268
Chlorure d'argent.....	1,3795

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C^4H^7ClO.
Cl.....	35.03	33.33

La densité de vapeur a été trouvée égale à 4, au lieu de 3,7. Ces chiffres sont évidemment un peu forts pour un dérivé monochloré; cela tient à la présence de traces d'un produit plus chloré. Après de nouveaux fractionnements, les analyses indiquent toujours un léger excès de chlore. On sait d'ailleurs combien il est difficile de séparer exactement les composés chlorés dérivant d'un même corps. Mais par des distillations sous pression réduite (2), on arrive à isoler un corps bouillant à 115° sous la pression de 758 millimètres, auquel les analyses suivantes assignent la formule d'une méthyléthylcétone monochlorée.

	Matière.	Chlorure d'argent.	Acide carbonique.	Eau.
I.....	0,1351	0,183	»	»
II.....	0,1425	0,1936	»	»
III.....	0,1306	»	0,215	0,083
IV.....	0,182	»	0,2991	0,1125

(1) Les fractionnements ont été faits de cinq en cinq degrés.

(2) Le liquide distille dans ce cas à 88° sous la pression de 365 millimètres.

Ce qui correspond en centièmes :

	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	Calculé pour C^4H^7ClO.
C	»	»	44.89	44.82	45.07
H	»	»	6.97	6.86	6.57
Cl	33.50	33.44	»	»	33.38

La densité de vapeur a été déterminée avec l'appareil de M. V. Meyer à la température de l'ébullition de l'aniline (185°).

Matière employée	$0^{gr},1034$
Volume d'air déplacé	$22^{cc},2$
Hauteur barométrique	756^{mm}
Température	15°,5

Ce qui donne :

	Trouvée.	Calculée pour C^4H^7ClO.
Densité	3.8	3.7

B. Pour la portion bouillant à 164-166°, le dosage du chlore a donné d'abord 48,5 0/0 de chlore au lieu de 50,35, exigé par la théorie pour un dérivé dichloré. La combustion accuse à peu près 1 0/0 de carbone en plus. Mais par de nouveaux fractionnements et surtout par des distillations sous pression réduite (1), on arrive à avoir un corps pur, bouillant à 165° sous la pression de 753 millimètres, dont la composition centésimale répond à la méthyléthylcétone dichlorée. Les analyses ont, en effet, donné les résultats suivants :

	Matière.	Chlorure d'argent.	Acide carbonique.	Eau.
I	0,114	0,231	»	»
II	0,1485	0,3025	»	»
III	0,161	»	0,203	0,069

ou en centièmes :

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé pour $C^4H^6Cl^2O$.
C	»	»	34.38	34.04
H	»	»	4.76	4.25
Cl	50.12	50.39	»	50.35

La densité de vapeur, déterminée de la même façon avec l'ap-

(1) Le liquide passe alors à 140° sous la pression de 390 millimètres.

pareil de M. V. Meyer dans la naphtaline à 210°, a été trouvée :

Matière employée	$0^{gr},1000$
Volume d'air déplacé	17^{cc}
Hauteur barométrique	756^{mm}
Température	13°

Ce qui donne :

	Trouvée.	Calculée pour $C^4H^6Cl^2O$.
Densité	4.8	4.8

Il résulte de ce qui précède que, par l'action ménagée du chlore, à froid, sur la méthyléthylcétone, il se forme deux dérivés chlorés, l'un correspondant à la méthyléthylcétone monochlorée, l'autre à la méthyléthylcétone dichlorée et dont les formules brutes sont C^4H^7ClO et $C^4H^6Cl^2O$.

La méthyléthylcétone monochlorée est un corps liquide, incolore, d'une odeur éthérée et piquante à la fois, insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la plupart des dissolvants. Elle bout, comme on l'a déjà dit, à 115° sous la pression de 758 millimètres. La densité à 0 degré est égale à 1,032 et la densité de vapeur a été trouvée 3,8 au lieu de 3,7. Elle se combine lentement avec le bisulfite de sodium pour donner une combinaison cristalline, et est ramenée à l'état de méthyléthylcétone par l'hydrogène naissant obtenu au moyen du mélange de zinc et d'acide chlorhydrique.

La méthyléthylcétone dichlorée est un liquide incolore, agissant vivement sur les yeux et la muqueuse nasale, bouillant à 165° sous la pression de 753 millimètres, ayant pour densité à 0 degré 1,096 et pour densité de vapeur 4,8. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et d'autres dissolvants. Avec le bisulfite de sodium elle forme une combinaison cristalline, qui se dépose surtout par refroidissement dans la glace.

L'hydrogène naissant la ramène dans les mêmes conditions à l'état de méthyléthylcétone.

Or ces deux dérivés peuvent exister sous plusieurs formes isomères, d'après les positions qu'occupent les atomes de chlore dans la molécule. Ainsi, pour le premier, la théorie fait prévoir les composés suivants : $CH^2Cl\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3$, $CH^3\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}CH^3$ et $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl$. Il s'agissait dès lors de déterminer la constitution des deux corps que je viens de décrire.

Dans ce but, plusieurs expériences ont été tentées, qui n'ont pas toutes donné des résultats positifs. Je rappelerai d'abord que, a

priori, je supposais avoir le composé CH^3-CO-CHCl-CH^3. J'ai cherché alors à vérifier ce fait, en le préparant synthétiquement. En effet, M. Conrad (1) a recommandé un procédé pour préparer un certain nombre d'acétones chlorées du même type. D'après cette méthode, il fallait traiter par le chlore le dérivé monométhylé de l'acétylacétate d'éthyle et décomposer ensuite cet éther en tubes scellés par l'acide chlorhydrique étendu. Mais, ni par l'action directe du chlore, ni par celle du chlorure de sulfuryle, dont M. Genvresse (2) s'est servi avec succès, je ne suis parvenu au résultat désiré. Je reprendrai, d'ailleurs, cette synthèse, en procédant d'une autre façon.

Les expériences suivantes tentées en vue de remplacer le chlore par un oxhydrile ont au contraire donné des résultats précis.

La potasse alcoolique ou aqueuse agit assez violemment sur la méthyléthylcétone monochlorée, en donnant naissance à du chlorure de potassium et à un composé soluble dans l'eau, que l'éther enlève difficilement. Soumis à la distillation, la majeure partie s'est décomposée ; mais on a pu constater la présence d'un produit réduisant la solution ammoniacale d'azotate d'argent à chaud, ce qui semblait indiquer la formation d'un alcool cétonique. Il est vrai qu'une autre interprétation de la réaction est encore possible; des corps non saturés, formés par départ d'acide chlorhydrique, auraient pu donner la même réaction.

J'ai répété l'expérience, mais pour éviter une action trop violente, j'ai fait réagir un léger excès de soude pure (soude à l'alcool), pilée (1 mol.) sur de la méthyléthylcétone monochlorée (1 mol.), maintenue froide, pour éviter toute élévation de température. On agite jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur piquante du corps chloré; à ce moment la réaction est terminée. On épuise alors par l'éther plusieurs fois (une dizaine de fois), puis on distille. On isole un produit (un peu plus d'un quart de la méthyléthylcétone chlorée employée), qui passe vers 145°, légèrement coloré en rouge. Au fond du ballon reste un produit visqueux, d'une odeur caramélique, qu'on ne peut pas distiller. Le liquide obtenu, pur, présente la composition centésimale suivante, qui est celle d'un alcool cétonique dérivant de la méthyléthylcétone :

Matière	0,186
Acide carbonique	0,3719
Eau	0,1528

(1) *Liebig's, Ann.* t. **186**, p. 241.

(2) Chloruration de l'acétylacétate d'éthyle (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 1 p. 402).

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^8O^2$.
C	54.52	54.54
H	9.13	9.09

C'est un corps liquide, très soluble dans l'eau, qui réduit la liqueur de Fehling à froid et la solution ammoniacale d'azotate d'argent à chaud et forme avec la phénylhydrazine, lorsqu'on chauffe au bain-marie, une combinaison cristalline, de couleur jaunâtre, insoluble dans l'éther, soluble dans la benzine, et qui a l'aspect d'une osazone. Effectivement, elle possède un point de fusion (240°) assez rapproché de celui de la diacétylosazone (242°) et accuse à l'analyse la même teneur en azote.

Matière 0,1424

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{18}Az^4$.
Azote 0/0	21.29	21.05

Tous les caractères du composé décrit plus haut sont précisément ceux du *diméthylcétol* que M. Pechmann (1), d'un autre côté, a obtenu récemment par la réduction du diacétyle.

De ces faits, il faut donc conclure que la méthyléthycétone monochlorée doit être représentée par la formule $CH^3COCHClCH^3$, puisqu'elle se transforme dans l'alcool cétonique $CH^3CHOH\text{-}CO\text{-}CH^3$, obtenu lui-même par réduction du diacétyle $CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3$. On pourrait donc l'appeler, pour la distinguer des autres isomères possibles : la *méthyl-α-chloréthylcétone* ou *méthyléthylcétone α-chlorée*.

En étudiant l'action de la soude, je suis donc arrivé à remplacer le chlore par l'oxydrile OH. Ce procédé n'est pas peut-être le meilleur au point de vue du rendement. Ordinairement on emploie, à cet effet, l'oxyde d'argent humide ou, indirectement, l'acétate d'argent. Mais ces composés ne peuvent pas servir dans ce cas, ils sont en partie réduits dès qu'on chauffe, et compliquent par conséquent les résultats. MM. W.-H. Perkin junior et J. Bishop Tingle (2) emploient dans un cas analogue le carbonate de baryum fraîchement précipité. Je n'ai pas essayé encore ce procédé, ne cherchant pas pour le moment la meilleure méthode de préparation du diméthylcétol, en partant de la méthyl-α-chloréthylcétone.

(1) *D. ch. G*, t. **23**, p. 2421.

(1) Préparation du méthylcétol CH^3COCH^2OH au moyen de la diméthylcétone monochlorée. (*Chem. soc. Abstract of the proceedings*, p. 156; 1889-1890.)

Il reste maintenant à fixer la constitution du second composé chloré. Les mêmes difficultés se sont présentées. Pourtant la potasse et la phénylhydrazine semblent donner quelques indications. En faisant réagir ce dernier corps en excès sur la méthyléthylcétone dichlorée, une réaction assez vive se manifeste avec formation d'un abondant précipité. On modère l'action en opérant d'abord en solutions éthérées étendues et refroidies. On chauffe ensuite une heure au bain-marie au refrigérant ascendant; on filtre après et on lave le dépôt à l'eau tiède. On constate ainsi la formation du chlorhydrate de phénylhydrazine; en même temps il reste sur le filtre un composé fusible vers 238° et qui paraît identique à l'osazone dont il a été question plus haut. La potasse réagit, de même, vivement, avec formation d'un corps huileux, qui présente, autant que j'ai pu le constater dans un premier essai, les caractères du diacétyle. Je reviendrai d'ailleurs prochainement sur ces faits. Je tiens seulement à faire remarquer que ces résultats tendraient à prouver que le dérivé dichloré doit être représenté par la formule suivante $CH^3COCCl^2CH^3$ et serait par conséquent la méthyl-α-dichloréthylcétone.

En résumé, il me semble qu'on peut admettre, pour le moment, que, par l'action limitée du chlore sur la méthyléthylcétone, à froid, il se forme deux dérivés chlorés : la *méthyl-α-chloréthylcétone* et la *méthyl-α-dichloréthylcétone*. Que ces dérivés sont susceptibles de donner naissance à des corps à fonctions multiples, alcooliques et cétoniques. Il serait intéressant de généraliser ces observations; c'est pourquoi je me propose de continuer l'étude de ces composés, ainsi que de ceux résultant de l'action du chlore sur quelques autres acétones en C^5, C^6, C^7 et que je prends donc date sur ce sujet par la présente note.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel).

N° 16. — Action des fluorures solubles sur la diastase; par M. le Dr J. EFFRONT.

Dans notre précédente note (1), nous avons montré qu'on peut, en employant des doses convenables d'acide fluorhydrique, arriver à ralentir considérablement les fermentations lactique et butyrique, sans que le pouvoir saccharifiant de la diastase soit sensiblement altéré. Avec les autres acides minéraux, les doses qui suffisent pour combattre ces fermentations exercent une influence néfaste sur la diastase.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 4, p. 337 et 627.

Cette action particulière de l'acide fluorhydrique dans la saccharification des matières amylacées nous a porté à rechercher si les fluorures solubles jouissent sous ce rapport de la même propriété que l'acide lui-même.

Dans ces expériences, nous avons employé une infusion claire de malt préparée en faisant macérer un kilogramme de malt vert dans six litres d'eau. Des portions de cette infusion ont été additionnées de fluorure de potassium ou de fluorure d'ammonium et chauffées pendant quatre jours au bain-marie à 30° centigrades. Dans chaque portion, le pouvoir saccharifiant de la diastase a été déterminé au début de l'expérience et, ensuite, toutes les vingt-quatre heures. A cet effet, nous avons opéré, dans chaque cas, la saccharification de 200 centimètres cubes d'empois d'amidon (d'une densité de 1,0135 et contenant 0.1 de maltose) par 25 centimètres cubes d'infusion en chauffant pendant quarante-cinq minutes à 55° et détruisant ensuite la diastase par une ébullition rapide.

Nous résumons brièvement les résultats obtenus dans ces expériences.

La portion non additionnée de fluorures a donné, au début, 65 de maltose pour 100 de matières sèches. Nous exprimons par 100 ce degré de saccharification, qui s'est produit dans des conditions normales. Au bout de vingt-quatre heures, l'essai de saccharification fait sur cette portion dans les conditions indiquées plus haut n'a fourni que 44,11 de maltose pour 100 de matières sèches. Le pouvoir saccharifiant de la diastase était descendu de 100 à 67,86.

Dans les portions additionnées de fluorure de potassium ou de fluorure d'ammonium, le pouvoir saccharifiant de la diastase, exalté au début, s'est conservé assez bien pendant plusieurs jours. C'est ainsi que dans les portions additionnées de 7,5 milligrammes de fluorure de potassium ou de 1 milligramme de fluorure d'ammonium par 100 centimètres cubes de liquide, le pouvoir saccharifiant a été porté, au bout de vingt-quatre heures, à 104. Au bout de deux jours, la diastase dans la portion additionnée de 60 milligrammes de fluorure de potassium a encore un pouvoir saccharifiant de 92,30, tandis que dans la portion non additionnée elle n'a conservé que 21,70 de son pouvoir primitif. Au bout de trois jours, 30 milligrammes de fluorure de potassium maintenaient le pouvoir saccharifiant à 62,43, et 40 milligrammes de fluorure d'ammonium, à 82,35; dans la portion non additionnée de fluorures, le pouvoir saccharifiant était nul.

La détermination de l'acidité dans toutes les portions a fait ressortir que l'acidité diminuait régulièrement avec l'augmentation des doses de fluorures. Ainsi, dans la portion exempte de fluorures, l'acidité était, au bout de deux jours, de 7,3. Dans la portion qui a reçu 3 milligrammes de fluorure de potassium par 100 centimètres cubes de liquide, elle était de 4,8 ; 20 milligrammes de sel l'ont réduite à 4,0 ; avec 60 milligrammes, elle est tombée à 3,5.

Il résulte de ces expériences que la diminution du pouvoir saccharifiant de la diastase est due à la formation d'acides dans le moût.

Elles montrent également que les fluorures peuvent être employés à doses beaucoup plus fortes que l'acide fluorhydrique lui-même, sans que le pouvoir saccharifiant de la diastase en soit altéré.

Nous avons montré, dans notre précédente note, que l'affaiblissement du pouvoir saccharifiant de la diastase augmente non seulement avec la dose d'acide fluorhydrique employée, mais encore avec l'élévation de la température de la saccharification. Il était intéressant de savoir si les fluorures agiraient de la même façon.

Nous nous sommes servi, pour ces expériences, d'une infusion de malt préparée, comme il a été dit plus haut. Les différentes portions de cette infusion, additionnées d'acide fluorhydrique ou de fluorures, ont été chauffées pendant une heure *à 60° centigrades*. Pour déterminer le pouvoir saccharifiant de la diastase, 5 centimètres cubes d'infusion ont été ajoutés à 200 centimètres cubes d'empois (densité 1,0155), et la saccharification a été opérée à *60°*.

Voici les résultats obtenus.

NUMÉROS des échantillons.	NOMS DES SUBSTANCES	QUANTITÉS par 100 centimètres cubes de liquide.	MALTOSE POUR 100 de matières sèches.	POUVOIR saccharifiant de la diastase.
		mgr		
1	Acide fluorhydrique.	0	56.04	100
2	Id.	1	56.04	100
3	Id.	3	51.37	91.66
4	Id.	6	42.30	75.48
5	Id.	9	24.36	43.46
6	Id.	10	23.90	42.64
7	Id.	15	3.29	5.69
8	Fluorure de potassium.	15	56	99.93
9	Id.	120	56.01	99.95
10	Id.	150	51.37	91.66
11	Fluorure d'ammonium.	50	56.05	100
12	Id.	100	55.90	99.75

On voit que l'augmentation des doses d'acide fluorhydrique a diminué graduellement le pouvoir saccharifiant de la diastase : ainsi en présence de 15 milligrammes d'acide, celle-ci n'a conservé que 5.69 0/0 de son action primitive. Il en est tout autrement des fluorures. On peut aller jusqu'à 120 milligrammes de fluorures de potassium ou jusqu'à 100 milligrammes de fluorure d'ammonium sans affaiblir sensiblement la diastase dans la saccharification à 60°.

De toutes ces expériences, il résulte que l'acide fluorhydrique et les fluorures exercent une influence favorable sur la saccharification, non pas parce qu'ils agissent directement sur la diastase, mais parce qu'ils détruisent les ferments lactique et butyrique.

N° 17. — Préparation des fluorures de calcium et de baryum cristallisés ; par M. Henri MOISSAN.

On sait que lorsqu'on fait réagir à la température ordinaire une solution un peu concentrée de fluorure de potassium sur du chlorure de calcium, il se forme un précipité amorphe plus ou moins gélatineux et toujours très difficile à laver. Il n'en est plus de même si l'on ajoute une solution de chlorure de calcium au 1/10 dans une solution bouillante de fluorure de potassium au 1/200. Dans ces conditions, le fluorure de calcium qui se précipite a l'apparence d'un sable cristallin.

L'ébullition est continuée pendant une demi-heure dans la capsule de platine où la réaction a été faite. On lave ensuite à grande eau, on sèche à l'étuve et l'on calcine au rouge sombre.

Examinés au microscope, ces cristaux sont limpides, très nets et très petits. Le dosage du calcium correspond à la formule CaFl.

Le fluorure de baryum pur cristallisé a été obtenu aussi en cristaux microscopiques en versant lentement dans une solution bouillante de fluorure de potassium au 1/100 une autre solution de 18 grammes de chlorure de baryum dans 500 grammes d'eau. La capsule de platine est maintenue à l'ébullition pendant une demi-heure, puis le précipité est lavé à l'eau distillée avec beaucoup de soin. Ces cristaux de fluorure de baryum sont très petits et très nets, ils sont transparents, et leur composition correspond bien à celle du fluorure de baryum.

N° 18. — Recherches sur le poids atomique du fluor ; par M. Henri MOISSAN.

Le poids atomique ou l'équivalent du fluor a été déterminé par

Berzélius (1) par Louyet (2), par M. Fremy (3) et par Dumas (4).

Pour ses déterminations, Louyet a préparé des fluorures alcalins et des fluorures alcalino-terreux amorphes qui l'ont conduit au nombre 18,99, nombre très voisin de 19 donné par Dumas en 1859.

M. Fremy, dans son important mémoire sur les composés du fluor, a déduit de nombreuses analyses de fluorures métalliques que l'équivalent du fluor était voisin de 18,85, chiffre indiqué précédemment par Berzélius.

Berzélius et Dumas se sont servis principalement d'échantillons minéralogiques de fluorure de calcium aussi pur que possible. On peut toujours craindre, en employant cette méthode, que la fluorine rencontrée dans la nature ne contienne une petite quantité de silice ou de phosphore, ainsi que l'ont démontré Berzélius et Louyet. Nous avons pensé qu'il serait utile de reprendre cette détermination au moyen de fluorine nettement cristallisée, préparée synthétiquement. D'autres considérations relatives à la densité de différents composés gazeux fluorés nous ont amené aussi à reprendre la détermination du poids atomique du fluor.

Dans ces nouvelles expériences, nous avons toujours décomposé, par un excès d'acide sulfurique ajouté en plusieurs reprises, un poids déterminé de fluorure de sodium, de calcium ou de baryum. Cette décomposition se faisait dans un petit alambic en platine, afin d'éviter les projections et les pertes de matière; on prenait toutes les précautions nécessaires à la pesée d'un semblable appareil. Des expériences préliminaires avaient indiqué dans quelles conditions la décomposition des fluorures était complète.

Les premières expériences ont porté sur le fluorure de sodium. Pour obtenir ce sel dans un grand état de pureté et complètement exempt de potassium, nous avons opéré de la façon suivante :

Deux kilos de chlorure de sodium naturel sont lavés à l'eau distillée froide, sur un entonnoir, puis mis en solution dans une quantité d'eau suffisante. On évapore de façon à obtenir environ neuf dixièmes du chlorure en très petits cristaux; ces derniers sont

(1) Berzélius, *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **27**, p. 167.

(2) Louyet, Recherches sur l'équivalent du fluor. (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **25**, p. 291.)

(3) Fremy, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **47**, p. 1.

(4) Dumas, Mémoires sur les équivalents. (*Annales de chimie et de physique* 3e série, t. **55**, p. 169.)

épuisés à nouveau par l'eau froide, puis mis à cristalliser comme précédemment, et ce traitement est répété dix fois. Il reste alors à peu près 500 grammes de chlorure, qui sont mis en solution dans l'eau, saturés de gaz ammoniac, puis d'acide carbonique pur. Il se précipite du bicarbonate de soude, qu'on lave ensuite longuement à l'eau distillée froide. On décompose la solution de ce sel à l'ébullition et l'on fait cristalliser le carbonate un nombre de fois suffisant pour qu'il soit complètement exempt de chlorure. Lorsque le premier lavage a été bien fait, il suffit de cinq à six cristallisations pour obtenir du carbonate de soude pur. Ce sel est enfin décomposé par l'acide fluorhydrique, préparé au moyen de fluorhydrate de fluorure de potassium et redistillé. Le fluorure de sodium, obtenu dans ces conditions, est évaporé à sec et séché au rouge.

Cinq expériences ont été faites avec ce fluorure de sodium. Elles ont fourni des chiffres qui oscillaient entre 19,04 et 19,08, en prenant pour équivalent du sodium 23,05 (Stas), du soufre 16,037 (Stas) et de l'oxygène 8 (Dumas).

Le fluorure de calcium cristallisé, préparé ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, a été décomposé dans les mêmes conditions par l'acide sulfurique pur. Quatre expériences tout à fait comparables nous ont donné des chiffres qui nous ont conduit à regarder l'équivalent du fluor comme compris entre 19,02 et 19,08.

La décomposition du fluorure de baryum par l'acide sulfurique a produit dans cinq expériences des chiffres qui ont varié entre 19,05 et 19,09.

De ces trois séries de déterminations, nons croyons pouvoir conclure que le poids atomique ou l'équivalent du fluor est très voisin de 19; d'après les expériences faites sur le fluorure de sodium et sur le fluorure de calcium, expériences que nous regardons comme plus exactes que celles faites avec le fluorure de baryum, l'équivalent du fluor serait de 19,05.

N° 19. — Étude de la fluorine de Quincié ; par MM. Henri BECQUEREL et Henri MOISSAN.

On sait depuis longtemps que certaines variétés de fluorine dégagent, lorsqu'on les casse en fragments, une odeur caractéristique. Une variété bien connue des minéralogistes porte le nom de fluorine antozonée.

Cette propriété curieuse de certains échantillons de fluorine avait, depuis longtemps, éveillé l'attention des chimistes. Ken-

gott (1) supposait que cette odeur pouvait provenir d'une petite quantité de fluor libre. Schaffhäutl (2), d'après ses expériences, crut démontrer, dans ces minéraux, l'existence d'acide hypochloreux. Schrœtter (3) établit nettement que ces variétés fournissent de l'ozone. Schœnbein (4) voulut voir dans ces phénomènes une relation entre la couleur et l'odeur du minéral, et y rencontrer une nouvelle preuve à l'appui de sa théorie sur l'antozone. D'après lui, l'ozone se serait combiné au pigment pour fournir les diverses teintes de la fluorine, et l'antozone aurait été emprisonné dans la masse cristalline. Meissner (5) a repris cette étude en 1863. Quelques années après, M. Wyrouboff (6), dans un travail étendu, insista sur la présence d'un carbure d'hydrogène dans certaines variétés de fluorines odorantes. Enfin M. O. Lœw (7) attribua l'odeur produite par la fluorine de Wölsendorf à la dissociation d'un perfluorure de cérium.

A la suite des études de chacun de nous sur le fluorure de calcium, études physiques d'une part, études chimiques de l'autre, nous avons été naturellement amenés à reprendre en collaboration l'étude de ces fluorines odorantes.

La fluorine qui a servi à nos expériences provient de Quincié, près de Villefranche (Saône). Cet échantillon appartient à la collection du Muséum d'histoire naturelle, et nous devons les fragments qui ont servi à nos recherches à la bienveillance de M. Des Cloizeaux auquel nous adressons tous nos remerciements.

Cette fluorine se présente en masses d'un violet foncé, formées d'un amas de cristaux enchevêtrés et traversés par quelques veines rougeâtres qui, sur certains points, présentent une apparence ocreuse. Sa densité est de 3,117. A l'analyse, elle a fourni les chiffres suivants :

Perte au rouge	2.10
Calcium	36.14
$Fe^2O^3 + Al^2O^3$	3.95
Silice	25.00

(1) *Bulletin de l'Académie de Vienne*, t. **10**, p. 296.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. **45**, p. 345.
(3) *Bulletin de l'Académie de Vienne*, t. **41**, p. 727 ; 1860.
(4) *Bulletin de l'Académie de Munich*, t. **2**, p. 283 ; 1865.
(5) *Untersuchungen über der Sauerstoff*. Hanovre, 1863.
(6) Wyrouboff, Sur les substances colorantes des fluorines (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. **5**, p. 334 ; 1869).
(7) *Deustche chemische Gesellschaft*, t. **14**, p. 1144.

La quantité de calcium indiquée ci-dessus correspondrait à 70,47 0/0 de fluorure de calcium. Nous ajouterons aussi que cette substance ne contient pas de manganèse en quantité appréciable à l'analyse chimique.

Lorsque cette fluorine est concassée, elle dégage aussitôt une odeur pénétrante, qui rappelle celle de l'ozone, mais qui se rapproche aussi de celle du fluor. L'un de nous a démontré que l'affinité de ce corps simple pour l'hydrogène est telle qu'il décompose l'eau à la température ordinaire, en donnant de l'acide fluorhydrique, et de l'oxygène qui est ozonisé. Aussi, lorsqu'une petite quantité de fluor se trouve répandue dans un gaz légèrement humide, perçoit-on de suite l'odeur de l'ozone, et en même temps une odeur particulière qui semble se rapprocher de celle de l'acide hypochloreux.

La fluorine de Quincié fournit une odeur tout à fait comparable à celle qui se dégage de l'appareil à électrolyse dans la préparation du fluor. Nous ajouterons que cette odeur de l'ozone est tellement sensible qu'elle peut facilement déceler l'existence d'un millionième de ce composé dans un fluorure gazeux. On comprend donc qu'une trace de fluor puisse être ainsi reconnue avec rapidité, et cette réaction organoleptique nous a amenés à faire les expériences suivantes :

La fluorine de Quincié, broyée au mortier d'agate, au contact de l'air humide, fournit un gaz qui réagit immédiatement sur le papier ozonométrique. Un petit fragment mouillé par une solution très étendue d'iodure de potassium et d'empois d'amidon, et examinée ensuite sous le microscope, laisse dégager, lorsqu'on l'écrase, des bulles gazeuses. Autour de chaque bulle, il se forme une coloration bleue intense, due à l'action de l'iode mis en liberté sur l'empois d'amidon.

Cette fluorine, broyée avec du chlorure de sodium bien sec, fournit un dégagement très net de chlore. On peut condenser une petite quantité de ce gaz dans l'eau qui mouille la surface d'un verre de montre servant à recouvrir le mortier. Cette eau, traitée ensuite par l'azotate d'argent, fournit un précipité blanc insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque. Un fragment de fluorine, broyé isolément au mortier d'agate, ne produit pas, dans les mêmes conditions, de dégagement de chlore appréciable aux réactifs : ce qui est décisif.

L'iode, le brome, de l'iodure et du bromure de potassium sont de même mis en liberté.

Cette fluorine, chauffée au-dessus du rouge sombre, décrépite,

perd sa couleur, devient ocreuse, et refroidie, puis broyée au mortier d'agate, ne fournit plus aucune trace d'ozone. Mais si, au contraire, cette fluorine n'est portée qu'à 250° pendant une heure, température largement suffisante pour détruire l'ozone, elle produit encore par son broyage une réaction intense sur le papier ozonométrique. Ce fait nous semble bien démontrer que l'ozone n'est pas inclus dans le minéral, mais qu'il est produit par une réaction secondaire.

Cette fluorine, réduite en fragments et chauffée dans un petit tube à essai, dépolit légèrement la surface interne de ce tube.

La fluorine de Quincié, séchée à froid au préalable sur l'acide phosphorique, puis broyée avec du silicium porphyrisé, fournit une odeur piquante. Légèrement chauffé dans un tube à essai, ce mélange pulvérulent laisse dégager un gaz qui, au contact d'une goutte d'eau, produit un léger dépôt de silice. Cette dernière réaction semble bien démontrer, comme les précédentes, la présence du fluor libre.

Enfin, nous citerons encore l'expérience suivante : de petits fragments de fluorine sont abandonnés dans l'eau distillée. Dès le début de l'expérience, l'eau était neutre; après plusieurs jours de contact, l'eau a fourni une réaction franchement acide, et le liquide, lentement évaporé entre deux verres de montre, nous a donné des stries indiquant nettement l'attaque du verre.

Chacune de ces expériences précédentes faites sur la fluorine de Quincié était répétée comparativement sur un bel échantillon de fluorine des Pyrénées (1). Cette fluorine blanche ne donne pas d'ozone lorsqu'elle est broyée, ne déplace pas le chlore des chlorures, ne donne pas de fluorure avec le silicium et ne produit pas d'acide fluorhydrique au contact de l'eau.

Nous n'avons pas abordé dans ce travail l'étude de la formation du gaz contenu dans la fluorine de Quincié. Ce gaz provient peut-être de la dissociation d'un perfluorure; mais des expériences que nous venons d'indiquer, nous croyons pouvoir conclure :

1° Que la fluorine de Quincié renferme un gaz occlus, que l'on voit se dégager lorsqu'on en brise les fragments sous le microscope;

2° Que toutes les réactions fournies par la fluorine de Quincié pourraient s'expliquer par la présence d'une petite quantité de fluor libre dans le gaz occlus.

(1) Ce gisement a été découvert par M. Des Cloizeaux.

N° 20. — Nouvelle méthode générale d'ioduration dans la série aromatique; par M. ISTRATI.

L'iode ne se substitue pas seul à l'hydrogène des hydrocarbures de la série C^2H^{2n-6}, et il faut avouer que, si nous disposons de plusieurs méthodes de chloruration, il n'est pas moins vrai qu'il existe peu de méthodes d'ioduration bien étudiées. Il résulte de cela que, tandis que les dérivés chlorés et même bromés du benzène et de ses principaux homologues sont connus, c'est à peine si nous connaissons quelques produits de substitution par l'iode.

Parmi les méthodes actuelles, la plus répandue est celle due à M. Kekulé; elle consiste à chauffer le corps que l'on veut iodurer, entre 200-240°, avec de l'iode et de l'acide iodique.

L'exemple suivant nous indique comment les choses se passent :

$$5C^6H^6 + 2I^2 + IO^3 = 5C^6H^5I + 3H^2O.$$

Lothar Meyer indique un procédé tout aussi désavantageux, par le fait que la réaction doit être faite dans des tubes fermés, en faisant digérer à 100° le benzène en présence de l'iode et du perchlorure de fer anhydre.

Au point de vue pratique et de la facilité d'obtenir en grandes quantités les dérivés iodés, nous n'avons pas beaucoup gagné, par le fait que, dans les dérivés diazoiques, on peut remplacer les deux atomes d'azote par l'iode. Quelle que soit l'une de ces trois méthodes que l'on emploie, les produits de substitution de l'iode dans la série C^nH^{2n-6} ne peuvent être obtenus qu'avec difficulté et incontestablement en très petite quantité.

Au contraire, par la méthode que j'ai étudiée et déjà appliquée au benzène, au toluène et à tous les dérivés chlorés du benzène, non seulement l'ioduration se fait dans les plus simples conditions, mais encore avec une telle facilité que j'ai pu produire aisément quelques kilogrammes de benzènes iodés. J'ai obtenu de cette manière le benzène tétra-iodé, et toute une série à peu près complète de benzènes chloro-iodés, en commençant par le moins chloré jusqu'au benzène pentachloré et mono-iodé.

J'ai obtenu, par le même procédé, les dérivés iodés du benzène paradibromé.

Les mémoires suivants serviront à décrire séparément chacun de ces corps. Cette méthode consiste à faire chauffer le corps que l'on veut iodurer, en présence de l'iode et avec l'acide sulfurique, dans un ballon terminé par un réfrigérant ascendant, pour ne pas laisser perdre les corps volatils mis en présence, surtout au com-

mencement de la réaction. Mon point de départ a été le suivant : Voulant, dans mon étude sur les francéines, obtenir aussi celles qu'on devait produire en partant de l'iodure de phényle (1), j'ai observé que pendant la réaction on obtient une substance blanche, d'une odeur particulière, qui n'est autre chose que le benzène paradiiodé.

Ainsi, sous l'influence de l'acide sulfurique, l'iode abandonne quelques molécules de l'iodure de phényle pour s'ajouter à d'autres molécules restées intactes pendant la réaction.

La même chose a été observée avec le bromure de phényle avec lequel, j'ai, dans les mêmes conditions, obtenu le benzène paradibromé.

J'ai aussitôt appris que ce fait avait été assez bien étudié par M. Neumann qui, je ne sais pourquoi, n'a pas continué son travail (2).

Voici, en réalité ce que l'on connaissait de cette réaction.

M. Herzig (3), traitant le bromure de phényle ou bien le benzène paradibromé par l'acide sulfurique, avait obtenu avec le premier le dérivé paradibromé et, avec le second, les dérivés tétra- et hexabromé. M. Neumann, partant de l'ortho- et du paratoluène, de même que de l'orthophénol, avait obtenu les produits substitution bi- et tri-iodés de ces corps.

M. Neumann a nommé même, pour cette réaction, l'acide sulfurique, *un agent de migration de l'iode.*

Partant de là, il a fait réagir dans des tubes fermés, en les faisant chauffer à 150° ou en agitant, sous l'influence des rayons solaires, le benzène avec l'iode et l'acide sulfurique. Le savant chimiste a obtenu ainsi l'iodure de phényle et le benzène paradiiodé. Je tiens à constater, dès le commencement, qu'il n'est pas indispensable d'opérer dans des tubes fermés à 150°. Il y a même à cela un grand désavantage, car nous pouvons faire réagir à la fois dans un ballon d'une capacité de 5 litres, ainsi que nous l'avons fait déjà à plusieurs reprises, un litre de benzène avec deux litres d'acide sulfurique et une quantité correspondante d'iode, qui varie selon la nature du produit de substitution iodé que nous voulons obtenir. Toute la quantité d'iode peut être mise, au commencement, dans le ballon, ou bien progressivement ajoutée.

(1) Nouvelles données relatives aux francéines. (*Bull. de la Soc. chim.*, 3e série, t. **1**, p. 481.)

(2) Die Schwefelsaüre als lodüberträger, von Georg. Sigism. Neumann. (*Liebig's Annalen der Chemie*, *t.* **241**, p. 33, 1887. Dresden.)

(3) *Monatshefte für Chemie*, t. **2**, p. 192.

J'ai cependant observé qu'il est beaucoup plus avantageux d'ajouter l'iode après que le benzène a été dissous en partie dans l'acide sulfurique, car on va voir que la réaction a lieu plus facilement si l'on substitue l'iode, non directement dans le benzène, mais dans son dérivé sulfonique.

Le ballon est terminé par un réfrigérant ascendant, afin de ne pas perdre le benzène ou bien d'autres corps volatils sur lesquels on veut réagir.

Dans notre méthode, la température à laquelle la réaction se fait varie constamment; au commencement, en opérant avec du benzène, la température est de 80° C., et elle s'élève au fur et à mesure que le benzène se transforme en ses dérivés iodés supérieurs, de sorte qu'à la fin, elle peut atteindre 200° C.

Lorsque la réaction a progressé, au point que la masse des produits iodurés bouille à plus de 150°, la présence du réfrigérant ascendant est non seulement inutile, mais devient même dangereuse pour la sûreté du ballon.

En effet, pendant cette réaction, il se forme une assez grande quantité d'eau que le réfrigérant déverse au commencement dans le ballon, en diluant ainsi l'acide sulfurique. Si, ensuite, cette eau continuait à être déversée dans le ballon, non seulement elle affaiblirait l'activité de l'acide sulfurique, mais en tombant sur les parois du ballon, sous la forme de gouttes refroidies, elle pourrait faire éclater ce dernier, qui se trouve souvent chauffé à plus de 200°.

C'est pour cela qu'aussitôt que le liquide devient moins volatil, je remplace le réfrigérant ascendant par un tube de verre haut de 20 à 30 centimètres, recourbé en bas, formant un angle qui n'est pas trop aigu; on en introduit la partie libre dans une fiole, dans laquelle s'amasse l'eau formée pendant la réaction.

L'appareil doit être installé, dès le début, sous une hotte à tirage suffisant, ou bien alors laissé dans la chambre, à condition que la partie terminale du réfrigérant, ou du tube abducteur, soit liée par un tube de verre avec un flacon laveur contenant de la soude pour fixer le bioxyde du soufre qui se produit en assez grande quantité pendant la réaction.

Quant au dégagement de l'acide iodhydrique, il ne peut se produire que dans le cas où le ballon est trop chauffé.

Voyons maintenant comment peuvent être expliqués les faits qui se produisent au cours de cette réaction.

M. Neumann admet les deux phases suivantes :

(1) $$C^6H^6 + I^2 = C^6H^5I + HI,$$

(2) $$2HI + SO^4H^2 = I^2 + 2H^2O + SO^2,$$

donc $$2C^6H^6 + I^2 + SO^4H^2 = 2C^6H^5I + 2H^2O + SO^2.$$

Je crois cependant que la réaction s'opère tout à fait autrement.

On sait que le brome et l'iode ne réagissent pas directement sur le benzène, tandis qu'ils se substituent avec facilité dans les acides benzoïque, salicylique, protocatéchique, etc., et spécialement dans les dérivés sulfonés.

Ainsi M. A. Ross Garrick a obtenu un méta-bromophénol sulfoné, par l'action du brome sur l'acide phénylsulfoné à 100°.

Nous croyons que la réaction se produit de la manière suivante :

(1) $$C^6H^6 + H^2SO^4 = C^6H^5\text{-}SO^2.OH + H^2O,$$

(2) $$C^6H^5.SO^2.OH + I^2 = C^6H^4{<}^{SO^2.OH}_{I} + HI,$$

(3) $$HI + C^6H^4{<}^{SO^2.OH}_{I} = SO^2 + H^2O + C^6H^4I^2.$$

Dans la note suivante, j'espère pouvoir démontrer qu'en réalité l'iode se substitue dans le dérivé sulfonique, lequel se transforme en dérivés iodés du benzène.

La formule de Neumann pourrait nous expliquer peut-être la production d'un seul corps, celui de l'iodure de phényle pentachloré. Dans ce cas, partant du benzène pentachloré et n'ayant à ma disposition qu'un seul hydrogène, la réaction ne peut avoir lieu d'après la formule proposée; mais il faudra admettre que cette réaction se produit conformément aux vues de Neumann.

On pourrait aussi admettre que l'iode, et non l'acide iodhydrique, décomposerait, en ce cas, le dérivé sulfonique formé, pour donner naissance au produit de substitution de l'iode.

J'ajoute, pour le moment, que si les formules indiquées plus haut éclaircissent le sens de la réaction, dans sa partie la plus essentielle, il n'en est pas moins vrai que d'autres réactions collatérales se produisent en même temps.

Ainsi, on obtient toujours dans cette réaction les francéines iodées, d'autant moins solubles dans l'eau et d'autant plus abondantes et plus vivement colorées en nuances rouge foncé, que la substance prise comme point de départ est plus iodée ou chloro-iodée. On observe en même temps un fait contraire : c'est que les dérivés sulfonés s'obtiennent en grande quantité si l'on interrompt

la réaction lorsque le benzène est transformé en dérivés diiodés, et qu'ils disparaissent à peu près complètement quand l'ioduration est avancée, au point qu'il se soit formé une grande quantité de benzène tétra-iodé.

Cette réaction peut être utilisée surtout quand on veut iodurer les dérivés chlorés du benzène, car jusqu'à présent on ne connaissait que le dérivé ortho et para-iodé du chlorure de phényle.

A l'aide de cette méthode, j'ai réussi à préparer presque tous les dérivés iodés de tous les benzènes chlorés fournis par le trichlorure d'iode, ainsi que ceux du benzène tétra-chloré (1.2.3.5) obtenus par réduction avec la potasse alcoolique, des produits chlorés sous l'influence des rayons solaires.

En terminant, je crois devoir décrire succinctement les résultats obtenus par l'application de cette méthode d'ioduration à un homologue du benzène chloré dans la chaîne grasse.

J'ai mis en présence le chlorure de benzyle, l'acide sulfurique et l'iode, et bien que j'eusse peu chauffé, la réaction est devenue immédiatement tumultueuse; le liquide s'est transformé en une masse écumeuse et est sorti du ballon, tandis que le chlorure de benzyle a été carbonisé.

Ce fait a été observé, dans une autre expérience, d'une manière moins accentuée, la réaction n'étant plus si tumultueuse, mais produisant toujours de grandes quantités de charbon, par suite de la réaction de l'iode et de l'acide sulfurique sur le toluène.

La réaction s'opère parfaitement si l'on chauffe peu; mais aussitôt que l'on chauffe un peu trop, elle devient véhémente, et il se produit beaucoup de charbon par suite de la destruction du toluène.

Il faut donc, lorsque nous iodurons des homologues supérieurs du benzène, les chauffer, au commencement, un peu moins qu'à leur point d'ébullition, si non je crois que l'iode, en présence de leurs vapeurs, se substitue dans la chaîne grasse en donnant naissance, dans le cas du toluène, à l'iodure de benzyle, qui est tout aussi instable en présence de l'acide sulfurique, que le chlorure de benzyle dont il a été parlé plus haut.

Cette étude sera suivie de notes explicatives relatives à chacun des corps obtenus.

N° 21. — Action de l'iode en présence de l'acide sulfurique sur le phénylsulfonate de calcium; par **MM. ISTRATI** et **GEORGESCO.**

Pour vérifier si, en réalité, l'ioduration du benzène par l'acide

sulfurique donne naissance à un dérivé sulfonique sur lequel agirait ensuite l'iode, nous avons opéré la réaction suivante :

Le 24 décembre 1888, nous avons mis dans un ballon terminé par un réfrigérant ascendant 500 grammes de phénylsulfonate de calcium $[(C^6H^5.SO^2.O)^2Ca]$ séché et finement pulvérisé ; nous y avons ajouté 50 grammes d'iode et 1500 centimètres cubes SO^4H^2 concentré. Après huit jours d'ébullition (huit heures par jour) et avec une addition, pendant ce temps, de 40 grammes d'iode et de 300 centimètres cubes SO^4H^2, la réaction a cessé, le ballon ayant éclaté parce que le sulfate de calcium s'était collé au fond. Au commencement, l'iode s'est sublimé sur le col du ballon, mais le lendemain, ayant continué l'expérience, nous avons observé la formation d'un liquide qui, distillant et se condensant dans l'appareil réfrigérateur, tombait dans le ballon à la surface de l'acide sulfurique.

Ce liquide ne pouvait être que le benzène et les premiers produits de l'ioduration du benzène, fait, du reste, prouvé, par l'analyse du mélange.

Le benzène peut se produire, en ce cas, par l'action de l'acide sulfurique sur le dérivé sulfoné, comme nous l'avons démontré dans une autre occasion (1).

Cependant, en ce qui concerne les premiers dérivés de la substitution de l'iode, ils n'ont pu être formés que de la façon suivante :

$$(1) \qquad C^6H^5.SO^2.OH + I^2 = C^6H^4I.SO^2.OH + HI,$$

$$(2) \qquad \left.\begin{matrix} C^6H^5.SO^2.OH \\ C^6H^4I.SO^2.OH \end{matrix}\right\} + 2HI = \begin{matrix} C^6H^5I \\ C^6H^4I^2 \end{matrix} + 2SO^2 + 2H^2O.$$

En réalité, pendant la réaction, on peut très facilement observer la formation d'eau, de bioxyde de soufre en grandes quantités, et même d'acide iodhydrique.

On peut observer, en même temps la production de quelques centimètres cubes d'une substance huileuse, distillant avec l'eau et qui cristallise en partie.

En purifiant la substance liquide, puis en rectifiant et recristallisant la partie solide, nous avons pu obtenir le dosage de l'iode.

La portion liquide nous a donné les résultats suivants, qui

(1) Istrati, Transformation des dérivés sulfoniques sous l'influence de la chaleur en présence de l'acide sulfurique. (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 3e série, t. 1, p. 492).

prouvent que l'iodure de phényle, ainsi obtenu, était mélangé à une petite quantité de benzène.

Matière employée	0,7180
AgI	0,7700

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5.Io$.
I 0/0	57.960	62.75

La substance qui se trouvait dans le ballon, à la fin de la réaction, a été versée dans une grande quantité d'eau ; on a obtenu, en petite quantité, un corps solide qui a pu être purifié, étant très soluble dans le chloroforme ; il cristallise en aiguilles et entre en fusion à 179-180°.

Ce corps n'est autre chose qu'un mélange de para-di et tétra-iodobenzène, car le premier fond à 129°, tandis que le tétra entre en fusion à 240°.

Il résulte donc de ces données que dans cette réaction, bien qu'on ait employé peu d'iode, on a obtenu, en bonne quantité, les dérivés iodés, ce qui confirme en tous points nos considérations.

Nous avons, en outre, obtenu une quantité suffisante de francéine iodée ayant les caractères physiques de celle qui a été produite par l'ioduration directe du benzène et qu'avaient donnée les dérivés iodés placés en présence de l'acide sulfurique.

L'analyse nous a fourni le résultat suivant :

	I.	II.
Matière employée	0,3742	0,3927
AgI	0,0758	0,0811
I 0/0	10.947	11.16

Les eaux acides dans lesquelles se trouvait l'acide sulfonique que nous avons pris comme point de départ, devaient contenir aussi son dérivé iodé. Pour vérifier la chose, après la neutralisation par la chaux, la filtration et la dessiccation, nous avons opéré avec l'alcool, en épuisant le sulfonate de calcium par l'alcool absolu, ce qui, par analyse, nous a donné :

Matière employée	0,1940
AgI	0,1949

		Calculé pour $(C^6H^4.Io.SO^2.O)^2Ca$.
I 0/0	26.73	41.91

Ce qui prouve que du dérivé sulfonique que nous avons pris comme point de départ pour notre expérience est résulté le

dérivé sulfonique ioduré, le mélange de ces deux corps étant suffisamment démontré par les chiffres cités ci-dessus.

Il est probable que le dérivé sulfonique a donné naissance à la francéine et, par sa décomposition à l'aide de l'acide iodhydrique, au mélange des benzènes iodés décrits ci-dessus.

La production des benzènes iodés, en partant du dérivé sulfoné, prouve amplement, je pense, la possibilité d'expliquer le mécanisme de l'ioduration, par l'acide sulfurique, ainsi que je l'ai exposé dans une note antérieure (1).

N° 22. — Action du chlore sur le benzène, en présence de l'acide sulfurique; par **MM. ISTRATI** et **PÉTRICOU.**

Dès le mois de décembre 1888, nous avons voulu nous rendre compte de l'action que pouvait avoir le chlore sur le benzène, en présence de l'acide sulfurique à chaud et obtenir, dans ces conditions, des dérivés chlorés et implicitement des francéines. Notre manière d'opérer a beaucoup varié; nous pouvons indiquer la plus simple.

Le chlore, quittant son appareil générateur, passe par un flacon laveur avec de l'acide sulfurique, pour pénétrer ensuite dans un ballon, dans lequel se trouvait 200 centimètres cubes de benzène et 300 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré (D = 1,84).

Le ballon était chauffé à peu près à 80° et on élevait la température à mesure que la chloruration avançait. Ce ballon était terminé par deux réfrigérants ascendants superposés, car il se produit un dérivé chloré, solide, mais très volatil.

Le chlore est absorbé par le liquide et, après deux jours de réaction, on observe que le benzène a disparu et qu'un corps solide très volatil est porté à une grande distance par les vapeurs d'acide chlorhydrique, qui se produisent pendant la réaction, en même temps que de l'eau et du bioxyde de soufre. En même temps si on cesse de chauffer, on peut facilement observer qu'un corps cristallin surnage l'acide sulfurique.

Après cinq à six jours de chloruration, la réaction est si avancée, qu'en dehors de l'acide sulfurique, il n'existe qu'un corps chloruré solide. L'acide sulfurique, pendant ce temps, se colorait légèrement en noir.

Si, ensuite, le tout est versé dans l'eau, l'acide sulfurique, le dérivé sulfoné et la francéine noire qui se forme, restent en dis-

(1) ISTRATI, *Nouvelle méthode générale d'ioduration dans la série aromatique.*

solution, mais à la partie inférieure se réunissent toujours les benzènes chlorés liquides et solides.

Par décantation on sépare les corps solides d'avec les autres corps et les benzènes chlorés liquides se séparent, au moyen d'un entonnoir à robinet, de la solution aqueuse.

La réaction a été faite à plusieurs reprises et, bien qu'une fois, à cause d'un accident, la chloruration ait été arrêtée avant le temps, toujours faut-il reconnaître que les benzènes chlorés inférieurs s'obtiennent en petites quantités. Le corps qu'on obtient en grande quantité et qui paraît s'obtenir d'une manière tout à fait spéciale dans cette réaction est un benzène tétrachloré.

Il est incomparablement plus facile d'obtenir ce corps au moyen de l'acide sulfurique et du chlore, que par le chlore et l'icde.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour $C^6H^2Cl^4$.
	par la chaux.	Carius.	
Matière employée....	0,3424	0,1959	»
AgCl.....	0,9133	0,5274	»
Cl 0/0.....	65.985	65.578	65.740

En prenant le point de fusion, qui a été trouvé à 137°C, on constate facilement que l'on se trouve en présence de l'isomère (1.2.4.5), que M. Jungfleisch avait obtenu en chlorurant plusieurs fois le benzène en présence de l'iode.

Il en résulte que le chlore peut entrer à la place de l'hydrogène du benzène en présence de l'acide sulfurique, de sorte que l'on peut obtenir tous ces produits de substitution, depuis le chlorure de phényle jusqu'au benzène hexachloré.

Le chlorure de phényle et le benzène trichloré et pentachloré s'obtiennent en très petite quantité dans cette réaction et, par contre, le benzène paradichloré, et surtout le benzène tétrachloré (1.2.4.5), s'obtiennent en très grande quantité, de sorte que nous croyons le procédé de chloruration par l'acide sulfurique spécial pour la production du dernier de ces corps.

Reste maintenant à savoir de quelle manière agit l'acide sulfurique.

Dubois (1) a prouvé depuis longtemps que le SO^2Cl^2 n'agit sur le benzène qu'à $+150°$ et alors il se produit de l'acide chlorhydrique, du bioxyde de soufre et du benzène monochloré.

(1) Dubois, *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. 2, p. 705.

Or, dans tous les cas, il est impossible d'admettre la formation du chlorure de sulfuryle dans la réaction citée plus haut.

Nous croyons, au contraire, que, dans ce cas, aussi, comme l'un de nous l'a prouvé pour l'iode (1), il se forme d'abord le dérivé sulfoné et que le chlore, agissant ensuite sur celui-ci, donne le dérivé sulfoné monochloré, qui est réduit en benzène paradichloré par l'acide chlorhydrique formé.

La production en grande quantité des composés para- et tétrachlorés, s'expliquerait alors très facilement par cette réaction et je crois nécessaire d'indiquer les formules suivantes.

Nous avons en présence les corps $C^6H^6 + Cl^2 + SO^4H^2$, qui agissent de la manière suivante :

(1) $$C^6H^5.SO^2.OH + H^2O + Cl^2,$$

(2) $$C^6H^4Cl_{(1)}.SO^2_{(4)}.OH + HCl,$$

(3) $$C^6H^4Cl^2_{(1.4)} + SO^2 + H^2O.$$

Le dérivé tétra se produit pendant la même réaction, car, à un moment donné, nous avons en présence :

$C^6H^4Cl^2 + Cl^2 + SO^4H^2$, qui donnent lieu à la réaction suivante :

(1) $$C^6H^3.Cl^2_{(1.4)}.SO^2_{(2)}.OH + H^2O + Cl^2,$$

(2) $$C^6H^2Cl^3_{(1.4.5)}.SO^2_{(2)}.OH + H^2O + HCl,$$

(3) $$C^6H^2Cl^4_{(1.2.4.5)} + SO^2 + H^2O.$$

En dernier lieu nous avons le chlorure de Julin (C^6Cl^6), qui se produit dès le commencement de la réaction, car c'est lui qui compose en grande partie le corps extrêmement volatil, emporté par les vapeurs de bioxyde de soufre.

La formation des composés chlorés intermédiaires, qui se produisent en petite quantité, peut s'expliquer par le fait que l'acide chlorhydrique produit peut réagir en même temps sur les dérivés sulfonés en présence, de la manière suivante :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5.SO^2.OH \\ C^6H^3.Cl^2_{(1.2)}.SO^2.OH \\ C^6HCl^4_{(1.2.4.5)}.SO^2OH \end{array}\right\} + 3HCl = \left.\begin{array}{l} C^6H^5Cl \\ C^6H^3Cl^3_{(1.2.4)} \\ C^6HCl^5 \end{array}\right\} + 3H^2O + 3SO^2.$$

Pour prouver qu'en réalité le dérivé sulfoné chloré se forme, nous avons neutralisé les eaux acides par la chaux.

(1) Istrati, *Nouvelle méthode générale d'ioduration dans la série aromatique.*

Le sel sulfoné, purifié par l'alcool, pour le séparer du sulfate de chaux, nous a donné, pour la partie très soluble dans ce corps :

Dosage de la chaux.

Matière employée	0,4577
CaO	0,0734
CaO 0/0	16.037

Dosage du chlore.

Matière employée	0,2357
AgCl	0,1102
Cl 0/0	11.566

La partie soluble dans l'eau, et moins soluble dans l'alcool, nous a donné :

Dosage de la chaux.

Matière employée	0,6762
CaO	0,0920
CaO 0/0	13.605

Dosage du chlore.

Matière employée	0,4207
Cl	0,1871
Cl 0/0	11.002

Ces résultats prouvent que nous avons affaire à un mélange de sels sulfonés chlorés et de sulfonate calcique non chloré, car le calcul nous donne :

	CaO.	Cl.
$(C^6H^5.SO^2.O)^2Ca$	15.819	»
$(C^6H^4Cl.SO^2.O)^2Ca$	13.238	16.784

Donc le sel sulfoné chloré s'était formé car nous avons trouvé du chlore variant entre 11,002 et 11,567 0/0.

Pour terminer, je crois encore nécessaire d'ajouter que les francéines se forment de beaucoup en plus petite quantité dans cette réaction, comparativement à celle qu'on obtient avec l'iode dans les mêmes conditions. Elles sont noirâtres et, en grande partie, solubles dans l'eau. J'ai pu, tout de même, extraire 2 grammes de francéines moins solubles, qui doivent être dues à la présence, dans la réaction, du benzène di- et trichloré qui se forment pendant la chloruration.

N° 23. — Sur l'iodure de phényle pentachloré ;
par **M. ISTRATI.**

Désirant obtenir le benzène chloro-iodé dans lequel cinq hydrogènes soient remplacés par le chlore et le sixième par l'iode, j'ai pris pour point de départ le benzène penta-chloré que j'ai obtenu en grande partie d'après la méthode de Müller, modifiée par Jungfleisch.

Ce corps incolore et cristallin est entré en fusion juste à 74° et, après plusieurs distillations, est passé exactement à 272°, dans une colonne Lebel-Hennniger à 6 boules.

J'indique ces données parce que M. Ladenburg indique 85-86° comme température de fusion et 275-276° comme température d'ébullition.

La réaction s'est produite dans les conditions décrites dans la note spéciale relative à la *Nouvelle méthode d'ioduration* où j'ai expliqué le sens de la réaction.

Ayant affaire, cette fois, à un corps peu volatil, je n'avais plus besoin, dès le commencement, de terminer le ballon par un réfrigérant ascendant.

On peut partir de n'importe quelle quantité de benzène pentachloré ; la réaction se fait d'une manière très nette, en prenant les proportions suivantes :

C^6HCl^5	100^{gr}
SO^4H^2 (1.84)	400^{cc}
I	55^{gr}

La réaction a lieu très vite, car, après huit heures d'ébullition, durant trois jours, en somme vingt-quatre heures, elle est en grande partie terminée. A la fin de la réaction, on trouve au fond du ballon un corps coloré en noir par l'iode, fondant à 130-135°.

L'acide sulfurique, qui surnage, est coloré en rouge-brique foncé. Si on le verse dans l'eau, il se produit un dépôt d'une très petite quantité de francéine ressemblant beaucoup à celle que j'ai obtenue lorsque j'ai simplement pris pour point de départ le benzène pentachloré. Après filtration, les eaux acides restent absolument incolores et ne contiennent que des traces d'un dérivé sulfoné.

La substance broyée dans un mortier se décolore par une lessive de soude à froid, on la lave ensuite à grande eau pour en éliminer la soude. Cette substance est très soluble dans le chloroforme qui dissout aussi, presque dans les mêmes proportions, l'iodure de phényle penta-chloré, de même que le benzène penta-chloré qui s'y trouve mélangé.

Cependant, en la mettant dans un appareil d'extraction, et en employant l'alcool, on peut obtenir l'iodure de phényle pentachloré tout à fait pur, parce qu'il est très difficilement soluble dans ce corps, tandis que le benzène penta-chloré est au contraire très soluble à chaud.

On le fait cristalliser dans le chloroforme, où il est beaucoup plus soluble; mais on doit éviter d'exposer la solution à la lumière solaire, car alors elle est colorée par l'iode mis en liberté. Ainsi on obtient une masse composée d'aiguilles soyeuses incolores fusibles à 207,5-208°.

L'analyse élémentaire m'a donné les résultats suivants :

Matière employée	0,3801
CO^2	0,2634
H^2O	0,0346

	Trouvé.	Calculé pour C^6Cl^5I.
C 0/0	18.89	19.123

Les dosages du chlore et de l'iode ont donné :

Matière employée	0,3249
AgCl + AgI	0,8267
AgCl après la réduction	0,7370
AgI	0,2047
AgCl	0,6220

	Trouvé.	Calculé.
I 0/0	34.01	33.731
Cl 0/0	47.37	47.144

En comparant le point de fusion de ce corps à celui du benzène hexa-chloré, j'ai constaté le fait très curieux que, malgré le sixième hydrogène remplacé par l'iode, l'iodure de phényle pentachloré entre tout de même en fusion à 208°. Il résulte de cela que son point de fusion est de 16 degrés plus bas que celui du benzène hexachloré fondant à 226°, bien que le sixième atome d'hydrogène soit remplacé par l'iode, et non par le chlore.

N° 24. — Nouvelle méthode pour la préparation des acides non saturés de la série aromatique; par M. L. EDELEANO.

J'ai décrit, avec M. Budisteano, il y a quelques mois, dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (1), une nouvelle mé-

(1) L. Edeleano et Budisteano, nouvelle méthode pour la préparation des acides non saturés de la série aromatique (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 3 série, t. 3, p. 191).

thode pour la préparation de l'acide cinnamique, et j'ai exprimé l'espoir que cette méthode pourrait être aussi appliquée avec succès pour la préparation des autres acides non saturés de la série aromatique.

J'ai démontré alors que dans notre procédé l'acide cinnamique se produit d'après l'équation suivante:

$$C^6H^5.CHO + CH^3COCl + nCH^3CO.ONa = C^6H^5CH:CH.COOH + CH^3COOH + NaCl + (n-1)CH^3COONa$$

Pour me convaincre de la généralité de cette méthode, j'ai d'abord essayé de remplacer le chlorure d'acétyle par le chlorure de butyryle. Dans ce but, j'ai fait chauffer dans un ballon à réfrigérant ascendant, pendant quarante heures, à une température de 120-125°, l'aldéhyde benzoïque et le chlorure de butyryle, dans la proportion d'une molécule, en présence de trois molécules d'acétate sodique déshydraté. La réaction terminée, j'ai chauffé la masse brune contenue dans le ballon, avec une solution de carbonate sodique en excès, et, par des agitations répétées avec l'éther, j'ai séparé une petite quantité d'une matière huileuse et un peu d'aldéhyde restée non dissoute.

De cette manière, j'ai obtenu une solution incolore de laquelle l'acide chlorhydrique précipite une quantité abondante d'acide phénylangélique, connu et préparé d'avance, par d'autres voies.

Voici le résultat de l'analyse du sel d'argent:

Matière employée	0,3585
Argent trouvé	0,1370

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5CH : C<^{CH^3CH^3}_{CO.OAg}$.
Ag 0/0	38.21	38.16

Il y a à observer que, dans cette réaction, il se forme aussi une petite quantité d'acide cinnamique, que l'on sépare très facilement de l'acide phénylangélique, au moyen de l'éther de pétrole.

La quantité d'acide cinnamique devient d'autant plus abondante que la température à laquelle on opère est plus élevée.

Pour obtenir l'acide phénylangélique pur, il est absolument nécessaire de maintenir le bain d'huile à la température indiquée plus haut. L'acide phénylangélique entre en ébullition à peu près à 280°; il se décompose alors partiellement en bioxyde de carbone et phénylbutylène. La combustion de cette dernière substance a donné le résultat suivant:

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5.CH : CH.CH^3CH^3$.
C	90.60	90.91
H	9.21	9.09

Un résultat tout aussi favorable a été obtenu lorsque j'ai remplacé l'aldéhyde benzoïque par l'aldéhyde cinnamique, avec cette différence que, dans ce cas, la réaction a eu lieu plus facilement. En chauffant pendant vingt heures l'aldéhyde cinnamique avec le chlorure de butyryle et l'acétate sodique déshydraté, et en suivant, pour la séparation de l'acide du produit de la réaction, la méthode que j'ai employée pour la préparation de l'acide phénylangélique, j'ai obtenu un précipité abondant d'acide cinnamylangélique. Pour le purifier complètement d'une petite quantité d'une matière visqueuse à laquelle il se trouve mélangé, je l'ai transformé en sel de baryum, et j'ai lavé ensuite ce sel avec l'éther et précipité l'acide au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide cinnamylangélique ainsi obtenu est presque incolore. L'analyse du sel d'argent m'a donné :

Matière employée	0,2441
Argent trouvé	0,0858

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5.CH:CH.CH:C<^{CH^2CH^3}_{CO.OAg}$
Ag 0/0	35.15	34.95

Dans la préparation de l'acide cinnamylangélique, on obtient encore une quantité assez abondante d'une matière, de réaction neutre, de couleur jaunâtre, entrant en fusion vers 90°. La combustion de cette substance a donné le résultat suivant:

Matière employée	0,3005
CO^2 obtenu	0,8900
H^2O	0,1675
C 0/0	80.77
H 0/0	6.19

La nature de cette substance n'a pas encore été étudiée de plus près. D'après sa teneur en carbone, on pourrait la considérer comme l'anhydride de l'acide cinnamylangélique $(C^{12}H^{13}CO)^2O$, dont la production pourrait, d'ailleurs, facilement être expliquée par l'action déshydratante de l'acétate sodique. Je n'ai cependant pu régénérer avec la potasse à chaud l'acide cinnamylangélique. Je me réserve, par conséquent, de continuer l'étude de cette matière.

La méthode dont je me suis servi pour la préparation de l'acide cinnamique peut donc être appliquée avec succès dans la préparation de n'importe quel acide non saturé de la série aromatique. La réaction qui a lieu pour les acides supérieurs de l'acide cinnami-

que peut être formulée par l'équation suivante, dans laquelle R signifie le radical d'aldéhyde et R' le radical d'acétyle.

$$RCOH + R'CH^2COCl + nCH^2COONa = R.CH : C<^{COOH}_{R'} + CH^2COOH + NaCl + (n-1)CH^2COONa.$$

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de M. Istrati).

N° 25. — Nouvelles données relativement à l'action du chlorure de soufre sur l'aniline; par M. L. EDELEANO.

Schmidt, étudiant l'action du chlorure de soufre sur l'aniline (1), a observé parmi les produits de la réaction, la présence d'une très petite quantité d'une base qui, d'après le point de fusion, lui a paru être la thioaniline, découverte et étudiée quelque temps avant par Mertz et Weith (2). Pour tempérer l'énergie de la réaction, Schmidt s'est servi du benzène pour obtenir des solutions diluées de ces substances.

Reprenant l'étude de cette réaction, j'ai observé que les produits varient non seulement d'après la température à laquelle on opère, mais aussi d'après la nature des dissolvants dont on se sert pour le chlorure de soufre et l'aniline.

Pour obtenir des produits bien caractérisés, j'ai cru nécessaire d'opérer à une température ne dépassant pas 50° C., en employant le chlorure de soufre et l'aniline, fraichement distillés, et en conservant dans mes divers essais la proportion d'une molécule de chlorure de soufre pour quatre molécules d'aniline.

Voici d'abord les résultats que j'ai obtenus, en opérant avec des solutions de chloroforme et de sulfure de carbone :

Vingt grammes de chlorure de soufre (Cl^2S^2) et une quantité d'aniline correspondant à la proportion mentionnée, ont été dissous dans 500 centimètres cubes de chloroforme et la première solution versée, goutte par goutte, dans la deuxième, en prenant soin que la température ne dépassât pas 50° C. La réaction du chlorure de soufre sur l'aniline est instantanée. La solution prend une couleur jaunâtre, tandis qu'au fond il se forme un précipité cristallin très abondant qui, lavé au chloroforme, présente tous les caractères du chlorhydrate d'aniline; il fond à 197°, le dosage du chlore donne 27,55 0/0 de Cl, tandis que la théorie demande 27,41.

Le chlorure double d'aniline et de platine a donné à l'analyse 32,32 0/0 de platine, la théorie exigeant 32,44. Le chlorhydrate d'aniline obtenu correspond à la quantité demandée par la

(1) *Ber. d. ch. Ges.*, t. **11**, p. 1168.
(2) *Ber. d. ch. Ges*, t. **4**, p. 384.

théorie; ce qui prouve que presque tout le chlore entré en réaction a été employé pour la formation de ce sel.

La solution séparée, par la filtration, du chlorhydrate, laisse déposer, après l'évaporation du chloroforme à froid, une substance jaunâtre qui, traitée avec l'acide chlorhydrique, se dissout en partie, laissant pour résidu une matière verdâtre. De la solution acide, les alcalis précipitent une base, qui, recristallisée dans l'eau bouillante, se présente sous la forme de petits cristaux incolores, de formes rectangulaires entrant en fusion à 107°. Les premières parties précipitées sont mêlées à une matière verdâtre résineuse, tandis que les dernières constituent la base à peu près pure. La combustion de la base a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $S(C^6H^4.AzH^2)^2$.
C 0/0	66.38	66.66
H 0/0	5.82	5.55

Le résidu se dissout dans l'aniline bouillante, laquelle laisse déposer, en se refroidissant, du soufre cristallin.

Dans la solution d'aniline il reste aussi une matière résineuse, dont je n'ai pas encore étudié la nature. La réaction du chlorure de soufre sur l'aniline peut donc, jusqu'à un certain point, être représentée comme suit :

$$Cl^2S^2 + 4C^6H^5.AzH^2 = 2C^6H^5.AzH^2.HCl + S(C^6H^4AzH^2)^2 + S.$$

La matière résineuse paraît être un produit résultant de l'action ultérieure du soufre sur la thioaniline.

Si l'on opère dans une solution de sulfure de carbone, le précipité qui se forme dès le début contient, à côté du chlorhydrate d'aniline, une autre substance qui se sépare par la dissolution du sel dans l'eau. Cette substance, recristallisée dans l'alcool, se présente sous la forme de lames brillantes entrant en fusion à 153°. En laissant pendant quelques jours reposer la solution filtrée, on a, comme résidu, une quantité abondante de ce corps mêlé à du soufre, dont il peut être facilement séparé par dissolution dans l'alcool.

Ce corps cristallin est la diphénylsulfo-urée formée par l'action directe de l'aniline sur le sulfure de carbone.

Voici le résultat du dosage du soufre.

Matière employée	0,3900
Sulfate de baryum obtenu	0,4065

	Trouvé.	Calculé pour $CS(AzH.C^6H^5)^2$.
Soufre 0/0	14.33	14.09

Remarquons que, dans ce cas, on n'observe pas la moindre trace de formation de la thioaniline.

La formation du chlorhydrate ne peut être expliquée, dans cette réaction, que par la transformation, par le chlore, de l'hydrogène sulfuré, en acide chlorhydrique et en soufre.

La présence du chlorure de soufre paraît favoriser largement la formation de la diphénylsulfo-urée et la quantité obtenue correspond presque à la quantité théorique qui s'obtiendrait si deux molécules d'aniline étaient employées pour la formation de la diphénylsulfo-urée.

Nous aurons donc :

$$Cl^2S^2 + 4C^6H^5.AzH^2 + CS^2 = 2C^6H^5.AzH^2.HCl + CS(C^6H^5AzH)^2 + 3S.$$

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de M. Istrati).

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur l'acétone-chloroforme, le trichlorure chlorisobutyrique et l'éther acétone-chloroformique ; C. WILLGERODT et **S. SCHIFF** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 515-526]. — *Acétone-chloroforme.* — Un mélange d'acétone-chloroforme avec dix fois son poids d'acide sulfurique entre peu à peu en réaction à la température ordinaire, avec dégagement d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique ; on achève l'opération en portant au bain-marie, avec la précaution de refroidir lorsque le dégagement de gaz devient trop vif ; il se dégage alors un mélange d'acides chlorhydrique, carbonique et sulfureux ; lorsqu'il a cessé, on verse la masse dans l'eau et on épuise par l'éther. On n'a plus qu'à évaporer ce dernier et à soumettre le résidu à la distillation.

On obtient finalement un acide de la formule $C^6H^9ClO^6$, que les auteurs appellent acide *chlorhydroxy-éther-propionique*, et auquel ils attribuent la constitution

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO^2H \\ | \\ O \\ | \\ CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2H \end{array}$$

. Ce corps se pré-

sente en grands cristaux groupés en barbes de plumes, fusibles à 31°,5 ; il bout vers 183° ; il est déliquescent et se dissout aisément dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de baryum* $(C^6H^7ClO^2)^2Ba + 2H^2O$, le *sel de plomb* $(C^6H^7ClO^2)^2Pb + 2H^2O$, le *sel de cuivre* $(C^6H^7ClO^2)^2Cu + 2H^2O$, les sels de *cobalt* et de *nickel* sont bien cristallisés.

Traité par la potasse, cet acide échange son atome de chlore contre un hydroxyle et se convertit en acide *éther-éthylidéno-lactique* $\begin{array}{c} CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO^2H \\ | \\ O \\ | \\ CH^3\text{-}C(OH)\text{-}CO^2H \end{array}$, sirop incristallisable, soluble dans l'éther et donnant un sel de potassium de la formule $C^6H^8O^7K^2$.

L'acide phosphorique concentré ($d = 1,7$) n'attaque l'acétone-chloroforme qu'à la température de 200°, en donnant des produits phosphorés qui n'ont pas été obtenus à l'état de pureté. L'acide chlorhydrique est sans action. L'acide nitrique ($d = 1,52$) est sans action à froid et brûle complètement à chaud l'acétone-chloroforme.

La potasse en solution dans l'alcool faible transforme à l'ébullition l'acétone-chloroforme en acide α-oxyisobutyrique. L'ammoniaque gazeuse ou en solution alcoolique donne des produits très odorants qui n'ont pu être purifiés. L'aniline est sans action, mais son dérivé potassique donne de la phénylcarbylamine et de l'acétone, d'après la réaction

$$(CH^3)^2C(OH)CCl^3 + C^6H^5\text{-}AzHK = C^6H^5\text{-}AzC + (CH^3)^2CO + KCl + 2HCl.$$

L'iode en présence d'une lessive alcaline donne de l'iodoforme, de l'oxyde de carbone et de l'acide formique :

$$(CH^3)^2C(OH)CCl^3 + 5I^2 + 8KOH = 6H^2O + 3KCl + 4KI + 2CHI^3 + CO + CHO^2K.$$

Le brome fournit dans les mêmes conditions du bromoforme, de l'acide carbonique et de l'acide formique.

Le soufre n'attaque l'acétone-chloroforme qu'à 270°, en donnant de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré et des composés organiques sulfurés.

Le zinc-éthyle n'a fourni que des produits résineux ; il en est de même de l'iodure de méthyle en présence du sodium, même en solution éthérée.

L'acétone-chloroforme réagit au bain-marie sur l'acétylacétate d'éthyle sodé ; lorsque le dépôt de chlorure de sodium n'augmente plus, on distille la solution pour chasser l'alcool, on ajoute de l'eau au résidu et on épuise par l'éther : la solution éthérée, soumise à la distillation fractionnée, fournit à 175-178° un liquide huileux,

jaunâtre, ayant pour formule $C^{10}H^{17}ClO^5$, auquel les auteurs attribuent la constitution $(CH^3)^2C(OH)\text{-}CCl<\begin{matrix}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5\\CH^2\text{-}CO^2H\end{matrix}$. Si l'on abandonne pendant assez longtemps la solution éthérée avant de la distiller, elle laisse déposer une petite quantité d'aiguilles blanches, fusibles à 62°, ayant pour composition $C^{14}H^{24}O^7$, et dont la constitution serait $(CH^3)^2\text{-}C(OH)\text{-}C(CH^2.CO^2H)(CH^2.CO^2C^2H^5)^2$; chauffé avec de la potasse, ce composé a fourni un sel renfermant $C^{10}H^{13}O^7K^3$; l'acide correspondant est sirupeux.

Trichlorure chlorisobutyrique. — Ce corps ne réagit ni sur le cyanure de potassium, ni sur le cyanure de mercure, ni sur l'éther éthylacétique sodé. La potasse alcoolique ne l'attaque qu'avec une extrême lenteur, en le transformant en acide oxyisobutyrique. Le sodium métallique, le sodium et l'iodure de méthyle, le zinc-éthyle ne fournissent que des produits résineux.

Le trichlorure chlorisobutyrique réagit sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, à l'ébullition, et se convertit en *diméthyltétraphényléthane* $(CH^3)^2C(C^6H^5)\text{-}C(C^6H^5)^3$, liquide huileux bouillant à 272°.

Ether acétone-chloroformique $(CCl^3)(CH^3)^2C\text{-}O\text{-}C(CH^3)^2(CCl^3)$. — Ce composé, traité à chaud par le benzène et le chlorure d'aluminium, se transforme en *oxyde de tétraméthyl-hexaphényl-éthyle* $(C^6H^5)^3C\text{-}C(CH^3)^2\text{-}O\text{-}C(CH^3)^2\text{-}C(C^6H^5)^3$, liquide huileux, bouillant à 262°.

Chauffé avec de la potasse alcoolique, l'éther acétone-chloroformique se transforme en une huile bouillant à 166° et ayant pour formule $C^{10}H^{17}Cl^3O^3$; chauffé en tube scellé avec de la potasse, ce composé donne un sel dont la composition répond à la formule $(CCl^3)(CH^3)^2C\text{-}O\text{-}C(CH^3)^2(CO^2K)$. AD. F.

Recherches sur le produit de substitution α-dichloré de l'acide diméthylsuccinique symétrique ; R. OTTO et **G. HOLST** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 460-483]. — Les auteurs ont préparé successivement le nitrile, puis l'acide α-dichloropropionique, suivant les indications de MM. Beckurts et Otto [*Bull.* (2), t. **28**, p. 264 et 374 ; t. **30**, p. 265]. Ils ont ensuite transformé ce dernier acide en acide α-dichlorodiméthylsuccinique $\begin{matrix}CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2H\\|\\CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2H\end{matrix}$ et en acide pyrocinchonique $\begin{matrix}CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H\\\|\\CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H\end{matrix}$, en le chauffant, comme l'avaient indiqué MM. Bec-

kurts et Otto [*Bull.* (2), t. **30**, p. 130], avec de l'argent en poudre et de la benzine ; ils isolent les produits en épuisant la masse par l'éther, qui dissout toute la matière organique : on chasse l'éther et la benzine par évaporation ; l'acide dichlorodiméthylsuccinique se dépose ; l'addition d'eau aux eaux-mères en précipite l'acide pyrocinchonique.

L'*anhydride dichlorodiméthylsuccinique* $C^6H^6Cl^2O^3$ se produit quand on chauffe l'acide à 110°, en tube scellé, pendant trois heures, avec un excès de chlorure d'acétyle. Cristallisé dans l'alcool absolu, il forme de petits cristaux ayant la consistance du camphre, fusibles à 160° en se sublimant, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, et déliquescents : l'eau le transforme à froid en acide dichlorodiméthylsuccinique, identique avec l'acide d'où on est parti.

On peut, dans la préparation de cet anhydride, remplacer le chlorure d'acétyle par le perchlorure de phosphore, et opérer dans un appareil à reflux.

Une solution d'anhydride dichlorodiméthylsuccinique dans l'alcool absolu fournit, par l'addition d'ammoniaque alcoolique, un précipité cristallin blanc, constituant l'*α-dichlorodiméthylsuccinamate d'ammonium* $\begin{array}{l} CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2AzH^4 \\ | \\ CH^3\text{-}CCl\text{-}CO\text{-}AzH^2 \end{array}$; ce composé est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, très soluble dans l'eau. Par cristallisation dans l'alcool bouillant, il se convertit partiellement en sel ammoniac, acide carbonique et *amide chlorotiglique* (ou α-méthyl-β-chlorocrotonique) $\begin{array}{l} CH^3\text{-}CCl \\ \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CO.AzH^2 \end{array}$; ce dernier composé se présente en cristaux prismatiques incolores, fusibles à 108°.

En répétant la préparation de l'acide α-méthyl-β-chlorocrotonique par l'action du carbonate de sodium sur une solution chaude d'acide dichlorodiméthylsuccinique (procédé Beckurts-Otto), les auteurs ont constaté que, dès que la température atteint 80-85°, il se produit une quantité notable de méthyl-éthyl-cétone. Il se produit donc les deux réactions parallèles

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2H \\ | \\ CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2H \end{array} = HCl + CO^2 + \begin{array}{l} CH^3\text{-}CCl \\ \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H \end{array}$$

et

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2H \\ | \\ CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2H \end{array} + H^2O = 2HCl + 2CO^2 + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3.$$

L'acide dichlorodiméthylsuccinique, chauffé pendant six heures

dans un appareil à reflux avec 2,5 fois son poids d'eau, ne subit aucune altération ; si on opère en vase clos à 120-130°, on constate, au bout de huit heures, la formation d'acide carbonique et d'un composé huileux qui paraît être la méthyléthylcétone ; en même temps, le liquide aqueux cède à l'éther un *acide méthylchlorocrotonique*, formé suivant l'équation

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2H \\ \quad\;\; | \\ CH^3\text{-}CCl\text{-}CO^2H \end{array} = CO^2 + HCl + \begin{array}{l} CH^3\text{-}CCl \\ \quad\;\; \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H \end{array}.$$

Mais cet acide est isomérique avec celui qu'on obtient par l'action du carbonate de sodium sur l'acide dichlorodiméthylsuccinique ; il en diffère : par son point de fusion, 73° ; par sa plus grande solubilité dans l'eau ; enfin par sa forme cristalline : il se présente, en effet, en longues aiguilles soyeuses et non en grands prismes clinorhombiques.

Cet acide, fusible à 73°, est d'ailleurs identique avec l'acide obtenu par M. Friedrich au moyen du perchlorure de phosphore et de l'éther méthylacétylacétique (*Ann. Chem.*, t. **219**, p. 322).

Quant à l'acide méthylchlorocrotonique que l'on obtient au moyen de l'acide dichlorodiméthylsuccinique et du carbonate de sodium, on parvient à le scinder par quelques cristallisations fractionnées en acide fusible à 73° et en un acide isomérique fusible à 55° : il est donc constitué par le mélange des deux isomères géométriques, auxquels on peut assigner les formules

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}Cl \\ \quad\;\; \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} Cl\text{—}C\text{-}CH^3 \\ \quad\;\; \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H \end{array}.$$

L'acide fusible à 55°, chauffé pendant six heures à 140-150° avec de l'acide chlorhydrique fumant, se décompose en donnant de l'acide carbonique et une huile qui paraît être le $\beta\gamma$-dichlorobutane $CH^3\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}CH^3$. Les auteurs ne sont pas parvenus à fixer sur lui l'acide chlorhydrique. AD. F.

Glycérobromal (aldéhyde tribromopropylique) et acide tribromopropionique ; L. NIEMILOWICZ (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 87-100). — On dissout la glycérine dans 50 fois son poids d'acide sulfurique concentré ; on y ajoute de l'acide bromhydrique ($d = 1,49$) jusqu'à coloration rouge du mélange, et on chauffe à 125° ; la masse se décolore ; on cesse de chauffer et on ajoute de l'acide bromhydrique jusqu'à coloration rouge, puis on chauffe de nouveau à 125°, et ainsi de suite. Il se

dépose une huile rougeâtre. Lorsqu'elle n'augmente plus, on laisse refroidir, on la sépare par décantation, et on la soumet à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Il passe du dibrométhylène $CBr^2=CH^2$ et de l'hydrate d'aldéhyde tribromopropylique, et il reste dans le résidu de l'acide tribromopropionique.

L'*hydrate d'aldéhyde αα*β*-tribromopropylique* (ou glycérobromal) $C^3H^3Br^3O + 2H^2O$ cristallise en lamelles ou en aiguilles fusibles à 61°,5, douées de la double réfraction, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans l'éther et dans les acides dilués. Abandonné dans un dessiccateur sur du chlorure de calcium ou mieux sur de l'acide sulfurique, il disparaît entièrement. Il se décompose par la distillation en oxyde de carbone, dibrométhylène dissymétrique et acide bromhydrique.

Cette aldéhyde forme avec la phénylhydrazine une combinaison cristallisable ; elle réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal et colore en violet la solution sulfureuse de fuchsine ; elle ne paraît pas donner avec le bisulfite de combinaison cristallisée. L'oxydation par l'acide nitrique la transforme en acide tribromopropionique. L'ébullition avec la potasse donne de l'acide bromhydrique, de l'acide formique et du dibrométhylène dissymétrique.

L'*acide αα*β*-tribromopropionique* cristallise dans le sulfure de carbone en aiguilles incolores, fusibles à 93°, présentant la double réfraction, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans l'eau, presque insolubles dans les acides.

Le *sel de sodium* $C^3H^2Br^3O^2Na + 2H^2O$ est très soluble dans l'eau ; le *sel de calcium* forme des aiguilles blanches et soyeuses très solubles ; le *sel ferrique* $(C^3H^2Br^3O^2)^3Fe$ cristallise dans l'eau bouillante en petites lamelles rouges hexagonales. AD. F.

Sur le procédé de Schmidt pour la transformation de l'acide oléique en acides gras solides ; R. BENEDIKT (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 71-84). — Le procédé de M. Schmidt pour transformer l'acide oléique en acides gras solides consiste à le chauffer à 180° avec le dixième de son poids de chlorure de zinc solide ; on lave ensuite le produit à l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, puis à l'eau bouillante, et on le soumet à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Le produit de la distillation est comprimé à la presse après refroidissement.

L'auteur a étudié le procédé en vue de déterminer les réactions auxquelles il doit son efficacité. Il résulte de ses recherches (pour le détail, voir le mémoire original) que le produit final de la réaction est formé en majeure partie de *stéarolactone* et d'acide *iso-*

oléique. Le chlorure de zinc paraît former avec l'acide oléique deux produits d'addition, dont le dédoublement par l'acide chlorhydrique bouillant donnerait du chlorure de zinc et deux acides oxystéariques ; ces derniers se décomposeraient à leur tour en fournissant l'acide iso-oléique et la stéarolactone. AD. F.

Nouvelle méthode de saponification des éthers des acides gras; A. KOSSEL et **R. OBERMÜLLER** (*Zeit. physiol. Ch.* t. **14**, p. 599). — Les graisses solubles dans l'éther sont saponifiées à froid en quelques minutes lorsqu'on ajoute à leur solution éthérée une quantité suffisante d'éthylate de sodium; tous les acides se précipitent à l'état de savons, et la liqueur est facile à filtrer. Les auteurs recommandent d'employer un excès d'éthylate (2 ou 3 fois la quantité théoriquement nécessaire) et d'abandonner le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures avant de filtrer. AD. F.

Sur le diméthylacétylène et sur son tétrabromure; Al. FAWORSKY [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 143]. — L'auteur a précédemment annoncé [*Bull.* (2), t. **50**, p. 284] la formation du diméthylacétylène C^4H^6 par l'action de la potasse alcoolique sur l'éthylacétylène à 170°.

Cet hydrocarbure bout à 27-28°. Traité en solution éthérée par 2 atomes de brome à — 10°, il fournit un *dibromure* $C^4H^6Br^2$, liquide huileux, jaunâtre, incristallisable.

Ce dibromure, traité à la température ordinaire par le brome, fournit un *tétrabromure* $C^4H^6Br^4$ cristallisé. Purifié par cristallisation dans la ligroïne, ce tétrabromure présente deux formes cristallines différentes, suivant que la cristallisation a lieu à la température ordinaire ou à la température de — 10°; les deux modifications fondent d'ailleurs toutes deux à 230° (en tube scellé) en se décomposant. La modification obtenue à la température ordinaire appartient au système quadratique; la modification obtenue à — 10° appartient au système orthorhombique; cette dernière se transforme assez rapidement dans la précédente lorsqu'on la conserve à la température ordinaire.

L'auteur termine par quelques considérations sur les hydrocarbures C^4H^6 actuellement connus. D'après lui, l'hydrocarbure de MM. Lermontoff et Almedingen est un mélange d'éthylacétylène et de diméthylacétylène; il en est de même du crotonylène de M. Caventou ; l'hydrocarbure de M. Bruylants est en majeure partie formé d'éthylacétylène.

Le pyrrolylène de MM. Ciamician et Magnanini est identique avec l'érythrène d'Henninger; les autres hydrocarbures C^4H^6 ne sont connus qu'à l'état de tétrabromures; ces bromures fondent presque à la même température que le bromure d'érythrène.

AD. F.

Sur l'isomérie géométrique des dérivés bromés du pseudobutylène; A. FAWORSKY et **C. DEBOUT** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 149-156]. — Dans un mémoire publié *in Annalen der Chemie*, t. **250**, p. 224, MM. Wislicenus et Hölz ont cru démontrer que le pseudobutylène CH^3-CH=CH-CH^3 peut fournir deux dérivés monobromés, géométriquement isomériques, et ayant pour formules

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}C\text{-}H \\ \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}Br \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CH^3\text{-}C\text{-}H \\ \| \\ Br\text{-}C\text{-}CH^3 \end{array}.$$

Les auteurs ont repris le travail de MM. Wislicenus et Hölz, et ils arrivent à une conclusion toute différente : ils démontrent que le pseudobutylène préparé par l'alcool isobutylique et le chlorure de zinc et purifié par une longue agitation avec de l'acide sulfurique étendu de 5 fois son poids d'eau, est en réalité constitué par un mélange de *diméthyléthylène* CH^3-CH=CH-CH^3 et d'*éthyléthylène* CH^3-CH^2-CH=CH^2. Les deux dérivés monobromés obtenus par MM. Wislicenus et Hölz sont donc chimiquement isomériques et ne dérivent pas du même hydrocarbure.

AD. F.

Recherches sur l'acide linoléique; A. REFORMATZKY. [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 529-552]. — Après quelques essais infructueux, l'auteur s'est arrêté au procédé suivant pour obtenir, à l'état de pureté, l'acide linoléique. On saponifie l'huile de lin du commerce par la soude, et on précipite le savon par le chlorure de sodium; on l'exprime, on le redissout dans l'eau chaude, et on le décompose par l'acide sulfurique faible; l'acide est ensuite redissous dans l'ammoniaque, et la solution précipitée par le chlorure de baryum ; on sèche le sel de baryum et on l'épuise par l'éther, qui dissout le linoléate ; on régénère l'acide de ce sel au moyen de l'acide chlorhydrique et on le convertit en éther éthylique en le dissolvant dans l'alcool et en traitant cette solution par le gaz chlorhydrique à 0° ; on lave l'éther avec de l'alcool, puis avec de l'eau, et on le distille enfin dans le vide ; on obtient ainsi un liquide presque incolore, légèrement fluorescent, très mobile, bouillant à 270-275° sous une pression de

180^{mm} ; ayant à 20° une densité de 0,8865 et répondant à la formule $C^{18}H^{32}O^2.C^2H^5$. On n'a plus qu'à saponifier par la potasse et à décomposer le savon par l'acide sulfurique, pour obtenir l'acide linoléique sous la forme d'une huile jaunâtre, très mobile, presque inodore, ayant pour composition $C^{18}H^{32}O^2$; cet acide est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther ; il s'oxyde rapidement à l'air en brunissant et en prenant une consistance visqueuse.

Traité par l'iode, d'après la méthode de M. Hübl, l'acide linoléique fixe quatre atomes de ce métalloïde.

Le sel de zinc $(C^{18}H^{31}O^2)^2Zn$ est une poudre jaune clair, insoluble dans l'eau; il cristallise dans l'alcool bouillant en petits mamelons.

Chauffé à 120° avec de l'acide iodhydrique fumant, l'acide linoléique se convertit en un acide iodostéarique $C^{18}H^{35}IO^2$, que la réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique transforme en acide stéarique fusible à 70°.

Chauffé à 150° avec de l'acide chlorhydrique fumant, il donne un dérivé ayant pour composition $C^{18}H^{34}Cl^2O^2$.

Traité en solution acétique par le brome en excès, à la température de 0°, il fournit un composé cristallisé, qui, après cristallisation dans le benzène, fond à 177-178° et répond à la formule $C^{18}H^{30}Br^6O^2$; les eaux-mères acétiques donnent par addition d'eau une huile renfermant $C^{18}H^{32}Br^4O^2$.

Oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline avec les précautions convenables, il donne un *acide tétraoxystéarique* $C^{18}H^{32}(OH)^4O^2$ fusible à 159-161° avec un peu d'acide azélaïque et d'acide formique. L'auteur n'a pu retrouver les acides sativique, linusique, linolique, linolénique et isolinolénique décrits par M. Hazura et ses collaborateurs. AD. F.

Recherches sur la formation des cyanalkines. R. SCHWARZE. [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 1-19]. — Un mélange d'éthylate de sodium (1 mol.) et de propionitrile (3 mol.), chauffé en tube scellé à 130-140° pendant 3-4 heures, fournit en cyanéthine les deux tiers du poids du nitrile employé.

Un mélange équimoléculaire d'éthylate de sodium et d'acétonitrile donne, dans les mêmes conditions, de la cyanométhine (35 0/0 du nitrile).

Le cyanure d'isopropyle, chauffé avec de l'éthylate de sodium à 160-170°, ne fournit pas de produit de polymérisation; par contre,

le cyanure de propyle donne en cyanopropine 27-28 0/0 de son poids.

Le méthylate de sodium convertit l'acétonitrile en cyanométhine (61 0/0 du nitrile) à la température de 130°; il donne avec le propionitrile à 160° une petite quantité de cyanéthine.

L'isobutylate de sodium, chauffé à 190° avec du propionitrile, en convertit 21 0/0 en cyanéthine; il se produit en outre dans la réaction un liquide bouillant dans le vide à 97-113° et dont l'étude n'est pas terminée.

Les phénates de sodium ou de potassium, chauffés à 240° avec du propionitrile n'ont pas fourni trace de cyanéthine.

L'acide chlorhydrique gazeux ne paraît pas non plus capable de polymériser les nitriles, même à la température de 130-140°; si l'on opère à — 10° ou — 20°, on observe avec certains nitriles (par exemple avec le propionitrile) la fixation de 2 mol. d'acide chlorhydrique sur une mol. de nitrile.

Si l'on chauffe à 180° un mélange d'éthylate de sodium (1 mol.) de propionitrile (1 mol.) et de benzonitrile (2 mol.) à 180°, on obtient un produit qui, après lavage à l'éther et à l'eau, donne par cristallisation dans l'alcool bouillant de *l'amidométhyldiphénylmiazine* $C^6H^5\text{-}C\left\langle\begin{matrix}Az\text{-}C\text{-}C^6H^5\\ \\ Az\text{-}C.AzH^2\end{matrix}\right\rangle C\text{-}CH^3$; on observe en outre la formation d'une certaine quantité de benzamide. La même miazine peut être préparée par l'action du sodium métallique sur un mélange de propionitrile et de benzonitrile, d'abord à la température ordinaire sous pression, puis à l'ébullition. Ce corps forme des cristaux fusibles à 168°. 34gr,89 d'alcool en dissolvent 0gr,68 à 20°.

Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau. Le sulfate forme des faisceaux d'aiguilles fines et brillantes, hygroscopiques. Le chromate $(C^{17}H^{15}Az^3)^2.Cr^2O^7H^2$ est une poudre jaune microcristalline; chauffé avec de l'acide sulfurique, il se transforme en aiguilles rouges, groupées en étoiles et renfermant $(C^{17}H^{15}Az^3)^4(Cr^2O^7H^2)^3$. Le chloroplatinate est en lamelles tétragonales microscopiques.

L'oxyméthyldiphénylmiazine $C^6H^5\text{-}C\left\langle\begin{matrix}Az\text{-}C\text{-}C^6H^5\\ \\ Az\text{-}C\text{-}OH\end{matrix}\right\rangle C\text{-}CH^3$ peut être préparée soit par l'action de l'acide azoteux sur la base précédente, soit par l'action de l'acide chlorhydrique à 180° sur le même composé et donne en outre naissance à d'autres produits et notamment à l'acide benzoïque; soit enfin par l'action du méthylbenzoylacétate d'éthyle sur le chlorhydrate de benzamidine en présence

de potasse, suivant la méthode de M. Pinner, et d'après l'équation

$$C^6H^5\text{-}C\begin{cases}=AzH\\ AzH^2.HCl\end{cases} + \begin{matrix}C^6H^5\text{-}CO\\ | \\ CH\text{-}CH^2\\ | \\ CO^2C^2H^5\end{matrix} + KOH = 2H^2O + KCl + C^2H^6O + C^6H^5\text{-}C\begin{cases}Az\text{-}C\text{-}C^6H^5\\ Az\text{-}C\text{-}OH\end{cases}>C\text{-}CH^3.$$

Cette oxymiazine cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, microscopiques, fusibles à 250°. 28gr,1682 d'alcool en dissolvent 0gr,0238 à 20°.

L'action du sodium sur un mélange d'acétonitrile et de benzonitrile a fourni (en opérant comme dans le cas précédent) *l'amidodiphénylmiazine* $C^6H^5\text{-}C\begin{cases}Az\text{-}C\text{-}C^6H^5\\ Az\text{-}C.AzH^2\end{cases}>CH$. Le chloroplatinate $(C^{16}H^{13}Az^3.HCl)^2PtCl^4$ est en aiguilles microscopiques.

Lorsqu'on chauffe cette base pendant trois jours à 180° avec de l'acide chlorhydrique, elle se convertit en oxydiphénylmiazine $C^6H^5\text{-}C\begin{cases}Az\text{-}C\text{-}C^6H^5\\ Az\text{-}C.OH\end{cases}>CH$, en fines aiguilles fusibles à 281°.

La méthode de M. Pinner a permis à l'auteur de préparer les oxymiazines (oxypyrimidines) suivantes. En chauffant à 240° un mélange équimoléculaire de chlorhydrate d'acétamidine, de méthylbenzoylacétate d'éthyle et de potasse, on obtient la *méthylphényléthyloxymiazine*, fusible à 175°,5 ; avec la propionamidine et le méthylbenzoylacétate d'éthyle à 150-180°, la *méthylphényléthyloxymiazine* fusible à 180-181°; enfin, avec l'acétamidine et le propionylpropionate d'éthyle, la *méthyl-éthyl-méthyloxymiazine*, fusible à 167°,5. AD. F

Sur la constitution de quelques dérivés de la cyanamide; A. SMOLKA (*Mon. f. Chem.*, t. **11**, p. 179-220). — *Dicyanodiamide* $C^2H^4Az^4$. — D'après l'auteur, les réactions suivantes permettent d'établir la formule de structure de ce composé. Par l'hydrogène naissant, la dicyanodiamide donne de l'ammoniaque et de la méthylamine ; chauffée avec l'eau ou avec les acides, elle donne de la dicyanodiamidine

$$AzH^2\text{-}C(AzH)\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2\,;$$

avec l'eau de baryte, elle perd de l'ammoniaque et se convertit en acide amidodicyanique; elle fixe l'hydrogène sulfuré pour se convertir en thiodicyanodiamidine; elle prend naissance par polymérisation de la cyanamide, ou par enlèvement d'hydrogène sulfuré à la thiodicyanodiamidine; par fixation d'acide sulfocyanique, elle

fournit de la thiamméline; par fixation d'acide carbonique, elle se transforme en acide mélanurénique. Tous ces faits conduisent l'auteur à adopter la formule de structure $CAz-AzH-C\begin{matrix}//AzH\\ \backslash AzH^2\end{matrix}$.

Acide amidodicyanique (carbamine-cyamide) $C^2H^3Az^3O$. — Ce composé prend naissance par l'action de l'eau de baryte sur la dicyanodiamide; il se produit aussi par l'addition d'acide cyanique à la cyanamide; sous l'action de l'acide sulfurique dilué, il fixe 1 molécule d'eau et se transforme en biuret; par ébullition avec le sulfure d'ammonium, il se convertit en thiobiuret

$$AzH^2-CS-AzH-CO-AzH^2;$$

enfin, il fixe l'ammoniaque pour donner la guanylurée

$$AzH^2-C(AzH)-AzH-CO-AzH^2.$$

Il résulte de là, pour l'auteur, qu'on doit adopter la formule de constitution $CAz-AzH-CO-AzH^2$.

Thiocarbaminecyamide $C^2H^3Az^2S$. — Ce composé est peu connu; mais on sait qu'on en obtient des dérivés alcooliques par combinaison des sénévols avec la cyanamide sodée; on sait, en outre, que ces dérivés fixent l'acide sulfhydrique pour se transformer en dithiobiurets. D'après cela, on peut admettre pour ce composé la formule suivante $CAz-AzH-CS-AzH^2$.

Mélamine $C^3H^6Az^6$. — Ce composé prend naissance : par polymérisation de la cyanamide ; par l'action de la chaleur sur les sels de guanidine; par l'action de la dicyanodiamide ou des sels de biguanide sur le carbonate de guanidine à 170-180°; par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure cyanurique; par l'action de l'ammoniaque sur le trithiocyanurate triméthylique. En outre, la mélamine ne fixe ni l'eau, ni l'ammoniaque, ni l'hydrogène naissant, ni l'hydrogène sulfuré; enfin, par ébullition avec les acides ou avec les alcalis, elle échange AzH contre O. Tous ces faits conduisent l'auteur à adopter la formule $AzH<\begin{matrix}C(AzH)-AzH\\ C(AzH)-AzH\end{matrix}>C(AzH)$.

Amméline $C^3H^5Az^5O$. — Entre autres modes de synthèse, ce composé prend naissance par l'action de la dicyanodiamide ou du biguanide sur l'urée ou sur l'uréthane. Cette réaction permettrait d'admettre que l'amméline est une biguanylurée s'il était démontré que tous les composés renfermant le groupe amidogène réagissent sur l'uréthane ou sur les acides carbamiques pour donner des urées substituées. Or, on sait que l'uréthane et l'ammoniaque donnent de l'urée, et que l'uréthane et la guanidine fournissent la guanylurée. L'auteur a constaté en outre que l'uréthane et l'aniline à 180-

185° donnent la diphénylurée symétrique ; que l'uréthane et l'α-naphtylamine à 180-185° donnent la di-α-naphtylurée symétrique ; enfin que l'uréthane et l'acétamide à 180° donnent de l'acétylurée, qui se décompose elle-même, presque à la même température, en acétamide et acide cyanurique. Il admet par suite la généralité de la loi énoncée plus haut et conclut de là pour l'amméline à la constitution $CO<\begin{matrix}AzH-C(AzH)\\AzH-C)AzH)\end{matrix}>AzH$.

Acide mélanurénique (ou ammélide) $C^3H^4Az^4O^2$.— On peut l'obtenir par la fusion prolongée du carbonate de guanidine avec un fort excès d'urée. L'auteur a constaté en outre que ce corps prend naissance par l'action d'une température de 170-180° sur un mélange à parties égales d'urée et de chlorhydrate de dicyanodiamidine. Il conclut de là à la formule de structure $CO<\begin{matrix}AzH-CO\\AzH-C(AzH)\end{matrix}>AzH$.

Acide cyanurique $C^3H^3Az^3O^3$.— L'auteur a constaté sa formation par l'action du biuret sur l'uréthane à 150°, et en outre par l'action d'une température de 200° sur l'uréthane seule en tube scellé. Il admet par suite la formule de structure $CO<\begin{matrix}AzH-CO\\AzH-CO\end{matrix}>AzH$, qui explique, suivant lui, tous les modes de synthèse et toutes les réactions de l'acide cyanurique.

L'auteur termine son mémoire par une série de tableaux rappelant, sous forme synoptique, les principaux modes de génération ainsi que les formules de structure d'un grand nombre de dérivés de la cyanamide, de la guanidine, de l'urée, etc. AD. F.

Recherches sur les acétones mixtes grasses-aromatiques et sur leur oxydation par le permanganate de potassium ; Ad. CLAUS. [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 483-515]. — *Méthyl-.m.-xylylcétone* (p.-acéto-m.-xylone) $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.3)}(CO.CH^3)_{(4)}$. — Par réduction au moyen de l'amalgame de sodium ou de la poudre de zinc et de la potasse, elle fournit l'*o.-p.-diméthophénylméthylcarbinol* $(CH^3)^2C^6H^3$-CHOH-CH^3, huile jaunâtre brunissant rapidement à l'air et bouillant au-dessus de 300°.

La réduction de la méthyl-p.-xylylcétone $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.4)}(CO.CH^3)_{(5)}$ fournit de même l'alcool secondaire correspondant.

La méthyl-m.-xylylcétone donne, avec la phénylhydrazine, une combinaison cristallisée en belles aiguilles brillantes, fusibles à 115°.

Oxydée à froid par le permanganate de potassium en solution

alcaline, elle fournit de l'*acide o.-p.-diméthophénylglyoxylique* $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.3)}(CO.CO^2H)_{(4)}$ mélangé d'un peu d'acide diméthylbenzoïque.

La réduction de l'acide diméthophénylglyoxylique par l'amalgame de sodium en présence d'alcool donne l'*acide diméthophénylglycolique* $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.3)}(CH\text{-}OH\text{-}CO^2H)_{(4)}$, aiguilles groupées en mamelons, fusibles à 119°, sublimables lorsqu'on les chauffe avec précaution, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; chauffé avec de l'acide sulfurique, cet acide donne une solution rouge, qui se décolore par addition d'eau avec formation d'un précipité blanc. Si l'on réduit l'acide diméthophénylglyoxylique par l'acide iodhydrique, on obtient l'*acide diméthophénylacétique*

$$C^6H^3(CH^3)^2_{(1.3)}(CH^2.CO^2H)_{(4)},$$

en aiguilles ou en lamelles incolores, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme; ce corps fond à 102° en se sublimant et distille vers 265°. Le *sel de potassium*

$$C^{10}H^{11}O^2K + H^2O$$

cristallise en longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool; le *sel de baryum* $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ba + H^2O$ est en mamelons blancs; le *sel de calcium* $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ca + 4,5H^2O$ forme des lamelles incolores; le *sel d'argent* $C^{10}H^{11}O^2Ag + H^2O$ se présente en mamelons incolores; l'*amide* $C^{10}H^{11}O.AzH^2$ cristallise en fines aiguilles blanches, qui fondent à 183° et qui se subliment en lamelles fluorescentes.

L'acide diméthophénylglyoxylique, traité par 4 ou 5 fois son poids d'acide nitrique (d = 1,5), d'abord à froid, puis au bain-marie, fournit un mélange de deux acides; l'un, fusible à 177°, se précipite lorsqu'on verse dans l'eau le produit de la réaction, et constitue l'acide dinitrosoxylylglyoxylique; l'autre, fusible à 256°, cristallise par la concentration des eaux-mères et constitue l'acide nitronitrosoxylylcarbonique.

L'*acide dinitrosoxylylglyoxylique* $C^6H(CH^3)^2(AzO)^2(CO.CO^2H)$ est insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme, l'alcool, l'éther, l'acide acétique; il donne, avec le phénol et l'acide sulfurique, une coloration rouge-cerise; le *sel de potassium*

$$C^{10}H^7Az^2O^5K + 0,5H^2O$$

et le *sel de baryum* $(C^{10}H^7Az^2O^5)^2Ba + 0,5H^2O$ cristallisent en mamelons formés d'aiguilles incolores. L'oxydation de cet acide par le mélange chromique fournit l'*acide dinitrosoxylylcarbonique* $C^6H(CH^3)^2(AzO)^2CO^2H$, fusible à 166°.

L'*acide nitronitrosoxylylcarbonique*

$$C^6H(CH^3)^2(AzO)(AzO^2)(CO^2H)$$

cristallise en petites aiguilles, peu solubles dans le chloroforme et dans l'acide acétique, presque insolubles dans le sulfure de carbone et le benzène.

L'*acide dinitroxylylglyoxylique*

$$C^6H(CH^3)^2_{(1.3)}(AzO^2)^2_{(2.6)}(CO.CO^2H)_{(4)},$$

s'obtient en traitant l'acide xylylglyoxylique par un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumant à 0°. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 198°. Le *sel de baryum* $(C^{10}H^7Az^2O^7)^2Ba + 2H^2O$ est en fines aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La méthyl-m.-xylylcétone, chauffée à 65° avec 10 fois son poids d'acide nitrique (d = 1,4), fournit un *dérivé isonitrosé* $(C^8H^9\text{-}CO\text{-}C.AzOH)^x$, en lamelles blanches et soyeuses, fusibles à 107-108°; l'oxydation par le permanganate au bain-marie la transforme en acide o.-p.-diméthylbenzoïque; la réduction par le zinc et l'acide acétique donne la di-m.-xylyléthylène-dicétone $C^2H^4(CO\text{-}C^9H^9)^2$.

Lorsqu'on traite la méthyl-m.-xylylcétone par 10 fois son poids d'acide nitrique (d = 1,52) refroidi à — 10°, on obtient une dissolution qui, traitée immédiatement par un excès d'eau, fournit un précipité d'où l'on peut extraire, au moyen de l'alcool chaud, deux dérivés mononitrés, fusibles l'un à 67°, l'autre à 72°, et une huile incristallisable qui se décompose par la distillation.

Le *dérivé mononitré* $C^6H^2(CH^3)^2_{(1.3)}(CO\text{-}CH^3)_{(4)}(AzO^2)_{(6)}$ cristallise en aiguilles incolores fusibles à 67°, sublimables sans altération, très solubles dans l'alcool bouillant; oxydé par l'acide nitrique faible, il donne l'acide *diméthylnitrobenzoïque* correspondant, fusible à 195°; l'*acide diméthylamidobenzoïque* qui en dérive par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, fond à 175°. Oxydée à froid par le permanganate de potassium, l'acétone nitrée précédente se transforme en *acide nitroxylylglyoxylique* $C^6H^2(CH^3)^2_{(1.3)}(AzO^2)_{(6)}(CO\text{-}CO^2H)_{(4)}$, fusible à 40°; le *sel de baryum* $(C^{10}H^8AzO^5)^2Ba + 6H^2O$ cristallise en mamelons; le *sel de calcium* $(C^{10}H^8AzO^5)^2Ca + 4,5H^2O$ est en aiguilles, ainsi que le *sel d'argent* $C^{10}H^8AzO^5Ag$.

La réduction de ce dérivé mononitré par l'étain et l'acide chlorhydrique en présence d'alcool fournit le *dérivé amidé* correspondant $C^6H^2(CH^3)^2_{(1.3)}(CO\text{-}CH^3)_{(4)}(AzH^2)_{(6)}$ en petites aiguilles qui

fondent à 88° et qui se colorent rapidement à l'air. Le *chlorhydrate* $C^{10}H^{13}AzO.HCl$ forme de longs cristaux prismatiques ; le *chloroplatinate* $(C^{10}H^{13}AzO.HCl)^2PtCl^4 + 4H^2O$ est en petites lamelles jaunes.

Le second *dérivé mononitré* $C^6H^2(CH^3)^2_{(1.3)}(CO\text{-}CH^3)_{(4)}(AzO^2)_{(2)}$ forme de longs cristaux prismatiques, fusibles à 72°. Il fournit, par oxydation au moyen du permanganate, l'*acide diméthylnitrobenzoïque* $C^6H^2(CH^3)^2_{(1.3)}(AzO^2)_{(2)}CO^2H_{(4)}$, en aiguilles incolores, fusibles à 135° ; le *sel de baryum* $C^9H^8AzO^4)^2Ba$ cristallise en petites lamelles ou en petites aiguilles peu solubles dans l'eau froide.

Lorsqu'on traite la méthyl-m.-xylylcétone par un mélange refroidi à — 15° d'acides sulfurique et nitrique fumant ($d = 1,52$), on obtient un mélange d'un dérivé dinitré et d'un dérivé nitrosodinitré : on peut séparer ces deux corps au moyen de l'éther, qui ne dissout que le premier.

La *méthyldinitroxylylcétone* $C^6H(CH^3)^2_{(1.3)}(AzO^2)^2_{(2.6)}(CO\text{-}CH^3)_{(4)}$ cristallise en longues aiguilles jaune clair, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique; elle fond à 96° et détone lorsqu'on essaye de la distiller. Oxydée par le permanganate de potassium, elle donne l'*acide diméthyldinitrobenzoïque* $C^6H(CH^3)^2_{(1.3)}(AzO^2)^2_{(2.6)}(CO^2H)_{(4)}$, longues aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 199-200°, sublimables, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique; le *sel de potassium* est déliquescent; le *sel de baryum* $(C^9H^7Az^2O^6)^2Ba + 1,5H^2O$ est en houppes cristallines; le *sel de calcium* $(C^9H^7Az^2O^6)^2Ca$ est en mamelons formés de lamelles; le *sel d'argent* $C^9H^7Az^2O^6Ag$ est une poudre jaunâtre amorphe : tous ces sels sont explosifs.

La *nitrosométhyldinitroxylylcétone*

$$[C^6H(CH^3)^2_{(1.3)}(AzO^2)^2_{(2.6)}(CO\text{-}\underset{|}{C}H{=}AzOH)_{(4)}]$$

cristallise dans l'acétone en lamelles microscopiques brillantes, insolubles dans l'éther, presque insolubles dans l'acide acétique bouillant, solubles dans le nitrobenzène; elle fond à 209° et détone un peu au-dessus de cette température. Oxydée par le permanganate, elle fournit l'acide diméthyldinitrobenzoïque décrit plus haut.

Mésitylméthylcétone $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.5)}(CO\text{-}CH^3)_{(4)}$. — C'est un liquide incolore, bouillant à 235°.

Oxydée à basse température par le permanganate de potassium à 4 0/0, elle donne l'*acide mésitylglyoxylique* $C^6H^2(CH^3)^3(CO.CO^2H)$, grands cristaux prismatiques fusibles à 118°, peu solubles dans

l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène. Le *sel de baryum* $(C^{11}H^{11}O^3)^2Ba + 2,5H^2O$ forme des aiguilles incolores et brillantes; le *sel d'argent* est en petites lamelles brillantes.

Si l'on effectue sans précautions l'oxydation de l'acétone précédente, on obtient l'*acide mésitylcarbonique* $C^6H^2(CH^3)^3(CO^2H)$, en cubes fusibles à 155°, sublimables, volatils avec la vapeur d'eau, solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme; le *sel de baryum* cristallise en aiguilles incolores renfermant 2 molécules d'eau; le *sel d'argent* est en aiguilles brillantes groupées en éventail.

Une oxydation plus complète par le permanganate fournit l'*acide diméthyltéréphtalique* $C^6H^2(CH^3)_{(3.5)}(CO^2H)^2_{(1.4)}$; ce dernier cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 206°, sublimables, solubles dans l'éther et dans le chloroforme. Le *sel de baryum* $C^{10}H^8O^4Ba + 3H^2O$ est en lamelles nacrées, solubles dans l'eau bouillante.

L'*acide mésitylacétique* $C^6H^2(CH^3)^3(CH^2.CO^2H)$ prend naissance à l'état d'amide lorsqu'on traite la mésitylméthylcétone par le sulfure d'ammonium, d'après la méthode de Willgerodt; il forme de petites aiguilles incolores, fusibles à 164°, sublimables sans altération; l'*amide* $C^6H^2(CH^3)^3CH^2\text{-}CO.AzH^2)$ fond à 208°; le *sel de baryum* $(C^{11}H^{13}O^2)^2Ba + 3H^2O$ est en petites aiguilles brillantes.

Pseudocumylméthylcétone $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.6)}(CO\text{-}CH^3)_{(4)}$. — Préparée par le pseudocumène, le chlorure d'acétyle et le chlorure d'aluminium, cette acétone cristallise en beaux prismes incolores, fusibles à 10°, solubles dans les dissolvants usuels; elle bout sans altération à 246-247°.

Oxydée par le permanganate de potassium, elle fournit l'*acide pseudocumylglyoxylique* $C^6H^2(CH^3)^3(CO\text{-}CO^2H)$, fines aiguilles blanches, fusibles à 75°; les *sels alcalins* sont très solubles et cristallisent difficilement; le *sel de potassium* $C^{11}H^{11}O^3K + H^2O$ est en lamelles nacrées; le *sel de sodium* $C^{11}H^{11}O^3Na + 1,5H^2O$, en lamelles incolores; le *sel de baryum* $(C^{11}H^{11}O^3)^2Ba + 4H^2O$, en lamelles incolores et brillantes; le *sel de calcium*

$$(C^{11}H^{11}O^3)^2Ca + 3H^2O$$

en petits prismes courts groupés en étoiles; le *sel d'argent* est un précipité cristallin blanc; le *sel de plomb*, un précipité blanc, floconneux.

L'action du sulfure d'ammonium sur l'acétone précédente, d'après la méthode de Willgerodt, fournit l'amide de l'*acide triméthophénylacétique* $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.6)}(CH^2\text{-}CO^2H)_{(4)}$; cet acide cristallise

en petites aiguilles blanches, fusibles à 118°, sublimables sans altération, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme; l'*amide* $C^6H^2(CH^3)^3CH^2.COAzH^2$ est en lamelles fusibles à 174°; le *sel de baryum* $(C^{11}H^{13}O^2)^2Ba + 2H^2O$ est en petits prismes jaunâtres.

L'oxydation de l'acide pseudocumylglyoxylique par l'acide nitrique faible ou par le permanganate fournit de l'*acide durylique* $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.2.6)}(CO^2H)_{(4)}$ et de l'*acide diméthyltéréphtalique* $C^6H^2(CH^3)^2_{(3.6)}(CO^2H)^2_{(1.4)}$(ou cumidique). AD. F.

Les phases de la réduction des groupes nitrés dans la réduction des corps nitro-azoïques au moyen du sulfure d'ammonium alcoolique ; C. WILL GERODT [*Jour. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 49-57]. — L'action du sulfure d'ammonium alcoolique sur le p.-dinitro-azobenzène, fusible à 215-220°, fournit le *dihydro-p.-dinitro-azobenzène*, corps découvert en 1872 par Lermontoff, qui lui donna ce nom, et envisagé à tort jusqu'à ce jour comme un dinitrohydrazobenzène. Ce composé fond à 248-250°; mais des cristallisations répétées dans l'alcool ou dans le xylène abaissent ce point d'ébullition en altérant le produit. L'ébullition avec l'acide acétique le transforme en dinitro-azobenzène. Il donne, avec l'ammoniaque, les alcalis, l'eau de chaux ou de baryte, des sels solubles colorés en bleu; oxydé en solution alcaline par l'oxygène de l'air, il régénère le dinitro-azobenzène. Ces caractères l'écartent sensiblement des composés nitrohydrazoïques, qui ne donnent pas de sels avec les alcalis dilués et froids, et que l'ébullition avec l'acide acétique transforme en composés nitroso-azoïques. L'auteur s'est en outre assuré, par une comparaison directe, que le dihydro-p.-dinitro-azobenzène est identique avec le corps décrit par Janovsky sous le nom d'acide nitro-azobenzène-nitrolique (*Mon. f. Chem.*, t. **6**, p. 160). Les propriétés un peu différentes, décrites par ce dernier auteur, n'ont pas été retrouvées.

La réduction de l'ortho- ou du para-nitro-azobenzène par le sulfure d'ammonium alcoolique, à froid, fournit les *azoxy-azobenzènes* $C^6H^5-Az=Az-C^6H^4-\underset{\underset{O}{\diagup\!\diagdown}}{Az-Az}-C^6H^4-Az=Az-C^6H^5$, fusibles vers 212°, composés identiques avec les corps décrits par Janowsky sous le nom d'hexa-azo-oxybenzène [*Mon. f. Chem.*, t. **7**, p. 129; t. **8**. p. 56; *Bull.* (2), t. **48**, p. 410]. Toutefois, le produit immédiat de la réduction, séché à la température ordinaire sur le chlo-

rure de calcium, donne à l'analyse des chiffres conduisant à la formule

$$C^{12}H^{11}Az^3O^{4,5} \text{ ou } \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^4\text{-}Az\begin{array}{l}\diagup H\\ \quad OH\\ \diagdown H\end{array} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagup O \\ C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^4\text{-}Az\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown H\end{array} \end{array};$$

traité en solution éthérée par $PtCl^4$ alcoolique, il donne un précipité rouge clair, renfermant $(C^6H^5.Az^2.C^6H^4.AzHClO^{1/2})^2PtCl^4$.

Si l'on opère la dessiccation sur le chlorure de calcium à 40-50°, le produit a la composition d'un *azhydroxy-azobenzène* (acide nitrolique de Janovsky), $C^6H^5.Az^2.C^6H^4.AzOH$; le chloroplatinate, d'un brun rouge, répond à la formule $(C^6H^5.Az^2.C^6H^4.AzOH.HCl)^2PtCl^4$.

Se basant sur les faits qui précèdent, l'auteur admet que le passage du groupe nitré au groupe amidé se fait en 5 temps :

1° Le groupe nitré fixe H^2 et se transforme en groupe dihydronitré :

$$-AzO^2_2 + H^2 = -Az\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown OH\\ \diagdown O\end{array}.$$

2° Le produit ainsi formé se convertit en dérivé dihydro-tétrahydroxy-azoïque :

$$2\left(-Az\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown OH\\ \diagdown O\end{array}\right) + H^2 = \begin{array}{l} -AzH(OH)^2 \\ | \\ -AzH(OH)^2 \end{array}.$$

Ces deux premiers temps peuvent aussi être interprétés comme il suit :

$$2AzO^2 + H^2 = \begin{array}{l} -Az\begin{array}{l}\diagup O\\ \diagdown OH\end{array} \\ | \\ -Az\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown O\end{array} \end{array},$$

$$\begin{array}{l} -Az\begin{array}{l}\diagup O\\ \diagdown OH\end{array} \\ | \\ -Az\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown O\end{array} \end{array} + 2H^2 = \begin{array}{l} -AzH(OH)^2 \\ | \\ -AzH(OH)^2 \end{array}.$$

La déshydratation des dérivés dihydrotétrahydroxy-azoïques conduit directement aux azhydroxy-azobenzènes (acides azonitroliques de Janovsky) ou aux azoxy-azobenzènes (hexa-azo-oxybenzène de Janovsky).

3° Les composés azhydroxiques ou azoxy-azoïques sont transformés par hydrogénation en composés azoïques;

4° Les dérivés azoïques sont convertis en hydrazoïques;

5° Les hydrazoïques donnent par dédoublement de la molécule les dérivés amidés. AD. F.

Méthode pour la préparation d'azohydrazines et de combinaisons polyazoïques (note préliminaire); **C. WILLGERODT** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 563-566]. — La méthode de l'auteur consiste à faire réagir sur les amines ou sur les hydrazines les composés halogène-nitro-azoïques, préparés soit par l'action des halogènes sur les corps nitro-azoïques ou nitro-hydrazoïques, soit par l'action des hydrazines halogénées sur les composés nitro-halogénés aromatiques.

Voici les corps qu'il a pu ainsi obtenir.

En commun avec M. Böhm : Picryl-p.-chlorophénylhydrazine, sous deux modifications isomériques : l'une, stable, en prismes rouges, fusibles avec décomposition à 170-175°; l'autre, instable, en petites aiguilles jaunes, fusibles avec décomposition vers 176°; et se transformant en modification rouge par ébullition avec l'alcool.

Trinitro-p.-chlorazobenzène $C^6H^4Cl.Az{=}Az.C^6H^2(AzO^2)^3$ fusible à 138-139°;

Dinitro-nitroso-p.-chlorazobenzène $C^6H^4Cl.Az^2.C^6H^2(AzO)(AzO^2)^3$ fusible à 241-242°;

Dinitroso-nitro-p.-chlorazobenzène $C^6H^4Cl.Az^2.C^6H^2(AzO)^2(AzO^2)$ fusible à 199-200°.

Tétranitro-p.-chlorazobenzène $C^6H^3Cl(AzO^2).Az^2.C^6H^2(AzO^2)^3$ fusible à 184-185°.

Trinitro-nitroso-p.-chlorazobenzène

$$C^6H^3Cl(AzO^2)\text{-}Az^2\text{-}C^6H^2(AzO^2)^2(AzO),$$

fusible à 180-181°;

Trinitro-nitroso-azobenzène-phénylhydrazine

$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}AzH\text{-}C^6H^3(AzO^2)\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^2(AzO^2)^2(AzO),$$

fusible à 130-131°;

Trinitro-nitroso-azobenzène-p.-chlorophénylhydrazine

$$C^6H^4Cl\text{-}AzH\text{-}AzH\text{-}C^6H^3(AzO^2)\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^2(AzO^2)^2(AzO),$$

fusible à 154-156°;

Trinitro-nitroso-azobenzène-azoparachlorobenzène

$$C^6H^4Cl\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^3(AzO^2)Az{=}Az\text{-}C^6H^2(AzO^2)^2(AzO),$$

fusible à 98-99°:

Trinitro-nitroso-azobenzène-nitro-azo-p.-chlorobenzène

$$C^6H^3Cl(AzO^2)-Az^2-C^6H^3(AzO^2)-Az^2-C^6H^2(AzO^2)^2(AzO),$$

fusible à 111-112°;

Tétranitro-nitroso-disazobenzène-p.-chlorophénylhydrazine $C^6H^4Cl.AzHAzH.C^6H^3(AzO^2).Az^2.C^6H^3(AzO^2)Az^2C^6H^2(AzO^2)^2(AzO)$ fusible à 238-239°;

α-Dinitrophényl-p.-chlorophénylhydrazine

$$C^6H^4Cl_{(4)}-AzH_{(1)}-AzH_{(1)}-C^6H^3(AzO^2)^2_{(2.4)}$$

fusible à 146-147°;

Dinitro-p.-chlorazobenzène $C^6H^4Cl.Az^2.C^6H^3(AzO^2)^2$ fusible à 151-152°;

Nitro-nitroso-p.-chlorazobenzène $C^6H^4Cl.Az^2.C^6H^3(AzO^2)(AzO)$ fusible à 141-142°;

Dinitroso-p.chlorazobenzène $C^6H^4Cl.Az^2.C^6H^3(AzO)^2$ fusible à 135-136°.

En commun avec M. Mühe : picryl-m.-chlorophénylhydrazine, en prismes orangés, fusibles à 178-179°.

La picrylhydrazine, traitée par une solution chloroformique de brome, a fourni à l'auteur deux dérivés, l'un en aiguilles jaunes, fusibles à 269°; l'autre en aiguilles rouges, fusibles à 170°.

AD. F.

Dérivés de l'o.-p.-dinitrophényl-phénylhydrazine; C. WILLGERODT et **B. HERMANN** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 126-134]. — *P.-trinitro-azobenzène* $C^6H^4(AzO^2)_{(4)}-Az^2_{(1)}-C^6H^3(AzO^2)^2_{(2.4)}$. — On l'obtient en traitant la dinitrophényl-phénylhydrazine par 5 fois son poids d'acide nitrique fumant ($d = 1,52$), lavant à l'eau et faisant cristalliser dans l'alcool; ou encore en chauffant doucement au bain-marie un mélange d'o.-p.-dinitro-azobenzène et d'acide nitrique fumant. Ce corps cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 170°, insolubles dans l'eau, très solubles à chaud dans tous les dissolvants organiques. L'acide nitrique fumant le transforme en tétranitro-azobenzène; un mélange d'acides nitrique et chromique fournit un composé fusible à 133°, qui parait être le p.-trinitro-azoxybenzène.

O.-p.-tétranitro-azobenzène $C^6H^3(AzO^2)^2_{(2.4)}-Az^2_{(1)}-C^6H^2(AzO^2)^2_{(2.4)}$. — On le prépare en faisant bouillir l'o.-p.-dinitro-azobenzène avec un excès d'acide nitrique fumant, précipitant par l'eau et faisant cristalliser dans l'alcool et dans l'acide acétique. Lamelles orangées, fusibles à 222°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'al-

cool et dans l'éther, très solubles dans le chloroforme, le benzène, l'acide acétique.

Trinitronitroso-azobenzène $C^{12}H^6Az^2(AzO)(AzO^2)^3$. — On fait bouillir le nitronitroso-azobenzène [*Bull.* (3), t. **3**, p. 811] avec de l'acide nitrique fumant, on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'acide acétique et dans le benzène. Cristaux jaunes, fusibles à 224°, solubles dans les dissolvants organiques usuels.

Dinitro-dinitroso-azobenzène $C^{12}H^6Az^2(AzO)^2(AzO^2)^2$.—On l'obtient en chauffant un mélange d'acide nitrique fumant et de dinitroso-azobenzène $C^6H^5-Az^2_{(1)}-C^6H^3(AzO)^2_{(2.4)}$. Après cristallisation dans l'acide acétique et dans l'alcool, il se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 238°.

Action du brome sur le dinitrohydrazobenzène. — Une solution chloroformique de dinitrophényl-phénylhydrazine, traitée au bain-marie par une petite quantité de brome (la moitié de la quantité calculée pour oxyder l'hydrogène du groupe hydrazinique), donne de l'acide bromhydrique et une masse rouge, d'où l'on extrait par l'alcool bouillant des aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 242° et paraissant constituées par un mélange de divers dérivés bromés.

Si l'on opère avec un excès de brome, on obtient des cristaux fusibles à 190° qui paraissent également constitués par un mélange de différents corps bromés.

Enfin, le dinitro-azobenzène, traité au bain-marie par un excès de brome en solution chloroformique, fournit une masse rouge qui, purifiée par l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique, donne des aiguilles rouges, fusibles à 190°, et ayant pour formule $C^1H^6Br^2Az^2(AzO^2)^2$. AD. F.

Sur les produits de chloruration du métaxylène ; AD. CLAUS et **H. BURSTERT** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 552-563]. — Les auteurs recommandent d'effectuer la chloruration du m.-xylène, soit en présence de 10 0/0 d'iode, soit en présence de 6 0/0 de fer en limaille et du triple de son poids de chloroforme. Si l'on emploie le premier procédé, on doit laver le produit de la réaction à l'hyposulfite de sodium, puis le faire bouillir avec de la potasse alcoolique pour éliminer les composés chlorés dans les chaînes latérales; avec la seconde méthode, il suffit d'un lavage à l'eau, car il ne se forme que des composés chlorés dans le noyau. Dans les deux cas, on soumet le produit à la distillation dans un courant de vapeur, et on rectifie le liquide distillé. L'eau entraîne les xylènes di- et trichloré, et laisse dans le résidu le xylène tétrachloré.

Dichloro-m.-xylène $C^6H^2Cl^2_{(4.6)}(CH^3)^2_{(1.3)}$. — Grandes lamelles incolores et nacrées, fusibles à 68°, bouillant à 222°, très solubles dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, le benzène, moins solubles dans l'alcool.

Oxydé par l'acide nitrique ($d = 1,18$) à 150° en tube scellé, ce dichloroxylène se transforme en *acide dichlorotoluique* $C^6H^2Cl^2_{(4.6)}(CH^3)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}$, fines aiguilles soyeuses, fusibles à 170°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme; le *sel de baryum* $(C^8H^5Cl^2O^2)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en aiguilles incolores.

Si l'on effectue l'oxydation du dichloroxylène par une solution acétique d'acide chromique, on obtient de l'*acide dichlorisophtalique* $C^6H^2Cl^2_{(4.6)}(CO^2H)^2_{(1.3)}$, en fines aiguilles fusibles à 280°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

Le *sel de baryum* $C^6H^2Cl^2(CO^2)^2Ba + H^2O$ est en lamelles jaunâtres, très solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent* $C^8H^2Cl^2O^4Ag^2$ est un précipité blanc, qui brunit rapidement à la lumière.

Les *sels de cuivre* et *de plomb* sont peu solubles dans l'eau bouillante; le *sel de nickel* cristallise en aiguilles vertes; celui *de cobalt* en aiguilles roses.

Trichloro-m.-xylène $C^6HCl^3_{(2.4.6)}(CH^3)^2_{(1.3)}$. — Aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 117°, très solubles dans l'acide acétique, le benzène, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans l'alcool bouillant; il se sublime sans altération et bout à 240-250°.

Par oxydation au moyen de l'acide nitrique ou d'une solution acétique d'acide chromique, on obtient de l'*acide trichlorisophtalique* $C^6HCl^3(CO^2H)^2$, en fines aiguilles fusiblesà 223°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Le *sel de baryum* $C^8HCl^3O^4Ba + 5H^2O$ est en lamelles peu solubles dans l'eau bouillante; le *sel d'argent* $C^8HCl^3O^4Ag^2$ est un précipité blanc caséeux, peu soluble dans l'eau bouillante.

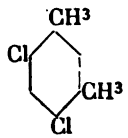
Tétrachloro-m.-xylène $C^6Cl^4(CH^3)^2$. — Belles aiguilles blanches, fusibles à 210°, solubles dans l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, le benzène, peu solubles dans l'alcool bouillant. On n'a pas réussi à transformer ce corps en acide par oxydation des chaînes latérales. AD. F.

Détermination des positions dans le 4-6-dichloro-m.-xylène obtenu par chloruration directe; quelques dérivés de ce composé; AD. CLAUS et

G. RUNSCHKE [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **49**, p. 110-126]. — Le dichloro-m.-xylène, obtenu par chloruration directe, est absolument sans action sur un mélange d'iodure de méthyle, de sodium et d'éther, à la température du bain-marie. Les auteurs concluent de là que les deux atomes de chlore de ce corps sont l'un par rapport à l'autre en position méta.

D'autre part, ce dichloro-m.-xylène peut être transformé en un dérivé dinitré, celui-ci en dérivé diamidé, et ce dernier à son tour en une dichloroquinone : les deux places occupées par les groupes AzO^2 dans le dérivé dinitré, c'est-à-dire les deux places libres dans le dichloroxylène, sont donc en position para.

Il résulte de là que le dichloro-m.-xylène a forcément la constitution :



Mononitro-4.6-dichloro-1.3-xylène $C^6HCl^2(CH^3)^2(AzO^2)$. — On obtient ce composé en nitrant une solution acétique de dichloroxylène par l'acide nitrique fumant à la température ordinaire. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il forme de longs cristaux fusibles à 118-119°, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, la ligroïne, et appartenant au système orthorhombique.

Amido-4.6-dichloro-1.3-xylène $C^6HCl^2(CH^3)^2(AzH^2)$. — On l'obtient en réduisant le précédent par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique au bain-marie. Aiguilles fusibles à 85°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le *chlorhydrate* $C^8H^9Cl^2Az.HCl$ forme des aiguilles incolores. Le *chloroplatinate* $(C^8H^9Cl^2Az.HCl)^2PtCl^4$ est une poudre brune à éclat métallique.

2.5-*Dinitro-4.6-dichloro-1.3-xylène* $C^6Cl^2(CH^3)^2(AzO^2)^2$. — On dissout 1 partie de dichloroxylène dans 5 parties d'un mélange d'acide nitrique fumant (d=1,52) avec le double de son poids d'acide sulfurique, abandonnant la masse pendant vingt-quatre heures, chauffant ensuite au bain-marie pendant quelques minutes, et précipitant enfin par l'eau. Purifié par cristallisation dans le chloroforme, ce corps forme des cubes jaunâtres, fusibles à 223°.

2.5-*Diamido-4.6-dichloro-1.3-xylène* $C^6Cl^2(CH^3)^2(AzH^2)^2$. — On l'obtient en réduisant le dérivé précédent par un mélange de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique en présence d'alcool,

au bain-marie. Prismes ou aiguilles incolores, brunissant rapidement à l'air, fusibles à 176°.

Le *chlorhydrate* $C^8H^{10}Cl^2Az^2.HCl$ cristallise en belles aiguilles jaunâtres; le sulfate forme des cristaux d'apparence cubique; le *chloroplatinate* $(C^8H^{10}Cl^2Az^2.HCl)^2PtCl^4$ est en houppes brunes à éclat métallique.

Dichloro-m.-xyloquinone $C^6Cl^2(CH^3)^2O^2$. — On l'obtient en oxydant le chlorhydrate de la base précédente par une solution acétique d'acide chromique, à la température ordinaire. Grandes lamelles brillantes, d'un jaune de soufre, fusibles à 178°, sublimables sans altération, solubles dans la plupart des dissolvants usuels.

Dichloro-m.-xylohydroquinone $C^6Cl^2(CH^3)^2(OH)^2$. — Fines aiguilles incolores, fusibles à 224°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, obtenues par réduction de la quinone au moyen du chlorure stanneux.

2.5-*Dibromo*-4.6-*dichloro*-1.3-*xylène* $C^6Br^2Cl^2(CH^3)^2$. — On l'obtient par bromuration à froid du dichloroxylène en solution acétique et en présence d'un peu de fer; on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Longues aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 230°, sublimables sans altération, solubles à chaud dans l'éther, le benzène, l'acide acétique.

On n'a pas réussi à préparer de dérivé monobromé du dichloro-m.-xylène. AD. F.

Sur les phloroglucines méthylées; A. SPITZER (*Mon. f. Chem.*, t. **11**, p. 104-120). — On verse peu à peu 6 molécules d'iodure de méthyle dans une solution méthylique de phloroglucine (1 mol.) et de méthylate de sodium (6 at. Na) et on chauffe le tout dans un appareil à reflux, en ayant soin d'éviter toute trace d'humidité, jusqu'à disparition de la réaction alcaline; on fait alors réagir sur la masse encore 6 molécules d'iodure de méthyle et 6 molécules de méthylate de sodium, et l'on termine en opérant suivant les indications de MM. Herzig et Zeisel (*Bull.*, t. **50**, p. 457). En traitant le produit par la potasse, on sépare l'hexaméthylphloroglucine, tandis qu'il reste en solution de la pentaméthyl- et de la tétraméthylphloroglucine; ces deux derniers composés sont remis en liberté par un acide, distillés dans un courant de vapeur d'eau, et séparés par cristallisation dans le benzène et dans l'alcool méthylique.

Hexaméthylphloroglucine. — Ce composé fond à 80° et bout à 247°,7 (corr.). Chauffée pendant trois heures à 190° avec 10 fois

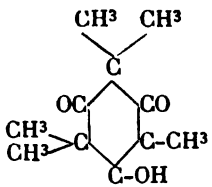
son poids d'acide chlorhydrique concentré, elle donne de l'acide carbonique, de la di-isopropylcétone et de l'acide isobutyrique.

Pentaméthylphloroglucine. — Elle fond à 114°, et bout à 261°,6-263°,8 (corr.). M. Margulies l'avait envisagée comme étant une tétraméthylphloroglucine. Traitée à froid par une solution méthylique de brome, elle donne un *dérivé monobromé* $C^{11}H^{15}BrO^3$, qui cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 75-76°; chauffé avec de la soude à 1 0/0, ce dérivé se décompose avec formation de diisopropylcétone.

Chauffée pendant trois heures à 180° avec 10 fois son poids d'acide chlorhydrique à 20 0/0, la pentaméthylphloroglucine se décompose avec formation d'acides carbonique, propionique et isobutyrique, et de diisopropylcétone, peut-être aussi d'éthylisopropylcétone.

Soumise pendant plusieurs semaines à l'action oxydante d'un courant d'air, la pentaméthylphloroglucine se détruit en donnant de la diisopropylcétone, de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

Tous ces résultats peuvent s'interpréter, d'après l'auteur, en attribuant à la pentaméthylphloroglucine la formule suivante :



AD. E.

Action du chlorure de benzoyle sur la cyanamide sodée en présence d'éther éthylique; W. BUDDÉUS. [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 82-110]. — Si l'on verse une solution éthérée de chlorure de benzoyle (1 mol.) sur la cyanamide sodée (2 mol.) parfaitement sèche, en suspension dans de l'éther absolu, on voit commencer immédiatement, avec dégagement de chaleur, une réaction qu'on achève au bain-marie; on décante l'éther et on lave le dépôt à l'alcool bouillant; ce liquide abandonne par évaporation des aiguilles prismatiques constituant la benzoylcyanamide sodique; on convertit ce sel en dérivé argentique par double décomposition au moyen du nitrate d'argent, et on fait digérer au bain-marie le sel argentique avec la quantité strictement équivalente d'acide chlorhydrique; la liqueur, filtrée à chaud, donne par refroidissement de longues aiguilles brillantes, constituant la *benzoylcyanamide* C^6H^5-CO-AzH-CAz.

La benzoylcyanamide est très soluble dans l'alcool et dans

l'éther, peu soluble dans l'eau, le benzène, l'éther de pétrole; elle fond à 126° en se décomposant avec production d'acide carbonique, de benzonitrile et de dicyanamide. Sa solution aqueuse est acide; sa solution alcoolique donne, en présence d'éther, des précipités par les éthylates de sodium et de potassium.

Chauffée à 100° avec un alcool, la benzoylcyanamide donne l'éther benzoïque correspondant et de la cyanamide; l'éther ne l'altère pas sensiblement à 120°; l'eau à 120° donne de la dicyanodiamide, de l'acide benzoïque et des traces d'ammoniaque.

Les sels de la benzoylcyanamide sont tous cristallisables, à l'exception du sel d'argent; les sels alcalino-terreux se décomposent par la chaleur en acide carbonique, benzonitrile et cyanamide substituée; les sels alcalins, en benzonitrile et cyanate alcalin.

Le *sel de sodium* C^6H^5-CO-AzNa-CAz forme des aiguilles épaisses et brillantes; le *sel de potassium* $C^8H^5Az^2OK$ cristallise en étoiles; le *sel d'ammonium* $C^8H^5Az^2O.AzH^4$ est en lamelles argentines; le *sel de baryum* $(C^8H^5Az^2O)^2Ba + H^2O$ forme des lamelles brillantes; le *sel de cuivre* $(C^8H^5Az^2O)^2Cu + 2H^2O$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles d'un vert clair; le *sel de plomb* $(C^8H^5Az^2O)^2Pb$ se présente en prismes courts et épais; le *sel d'argent* $C^8H^5Az^2OAg$ est un précipité floconneux, soluble dans l'ammoniaque; à l'exception du sel d'argent, tous ces sels sont solubles dans l'alcool.

Si l'on fait réagir le chlorure de benzoyle sur la cyanamide sodique, molécule à molécule, en présence d'éther, on doit chauffer le mélange au bain-marie pendant plusieurs jours pour terminer la réaction. Il se dégage de l'acide cyanhydrique et il se forme : du benzonitrile, des traces d'acide benzoïque, de la dibenzoylurée dissymétrique et deux composés isomériques de la formule $(C^7H^4Az^2)^x$.

La *dibenzoylurée* $(C^7H^5O)^2Az$=CO-AzH^2, purifiée par quelques cristallisations dans l'alcool bouillant, se présente en aiguilles blanches, fusibles à 197°. On peut aussi la préparer en traitant la benzoylcyanamide argentique par le chlorure de benzoyle et en soumettant le produit à l'action de l'eau. Les acides et les alcalis la décomposent en ammoniaque, acide carbonique et acide benzoïque :

$$(C^6H^5.CO)^2Az\text{-}CO\text{-}AzH^2 + 3H^2O = CO^2 + 2AzH^3 + 2C^6H^5\text{-}CO^2H.$$

Les deux composés $C^7H^4Az^2$ sont insolubles dans l'eau et dans la plupart des réactifs, infusibles à 360°, et se subliment sans décomposition au rouge sombre; l'acide nitrique fumant est sans

action sur eux. On les obtient à l'état de pureté par dissolution dans le phénol bouillant ; l'un cristallise par refroidissement en longues aiguilles jaunes ; l'autre est précipité des eaux-mères phénoliques, par l'addition d'alcool, sous la forme de lamelles hexagonales jaunes.

Le corps qui cristallise en aiguilles se décompose partiellement lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène, en donnant de l'acide cyanhydrique, du benzonitrile et une petite quantité d'un sublimé jaune, fusible à 109-111°, qui est peut-être de la dibenzoyldicyanodiamide. Chauffé à 130° avec de l'acide chlorhydrique concentré, le même corps donne de l'acide carbonique, de l'acide benzoïque, du phénol, de l'aniline et du sel ammoniac.

L'auteur suppose que la pseudotriphénylmélamine de Gerlich est probablement constituée par le mélange des deux corps $(C^7H^4Az^2)^x$. AD. F.

Action de la phénylhydrazine sur les anhydrides des acides pyrocinchonique, diméthylsuccinique symétrique α-dichloré, α-dichloropropionique, et sur le chlorure pyrocinchonique ; R. OTTO et **G. HOLST** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 65-82]. — Si l'on mélange des solutions benzéniques d'anhydride pyrocinchonique (1 mol.) et de phénylhydrazine (2 mol.), on obtient immédiatement un précipité cristallin blanc, ayant pour formule

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CO-AzH.AzH.C^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ CH^3-C-CO.OAzH^3.AzH.C^6H^5 \end{array}.$$

Ce phénylhydrazine-pyrocinchonate de phénylhydrazine se décompose par les acides, même étendus et à froid, en régénérant la phénylhydrazine et l'anhydride pyrocinchonique. Chauffé avec de l'alcool, il se décompose en eau, phénylhydrazine et β-*pyrocinchonylphénylhydrazine*

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CO-AzH \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad | \\ CH^3-C-CO-Az.C^6H^5 \end{array},$$

cristaux prismatiques clinorhombiques d'un jaune clair, fusibles à 129°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène et dans le chloroforme, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé avec de la potasse, ce corps donne de l'acide pyrocinchonique.

Le chlorure pyrocinchonique, préparé au moyen de l'acide pyrocinchonique et du perchlorure de phosphore à chaud, est une huile jaunâtre, distillant avec décomposition entre 220 et 230°. Traité en solution éthérée par 3 molécules de phénylhydrazine, il donne

un précipité constitué par un mélange de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'*α-pyrocinchonylhydrazine* $\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO \\ \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CO \end{matrix}\!\!>\!Az.AzH.C^6H^5$; purifié par lavage à l'eau et par cristallisation dans l'alcool à 90 0/0 ou dans le benzène, ce corps se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 187°. Il se comporte comme son isomère vis-à-vis des dissolvants et de la potasse.

L'anhydride diméthylsuccinique symétrique α-dichloré (1 mol.) réagit en solution benzénique ou éthérée sur la phénylhydrazine (4 mol.), avec dégagement de chaleur et formation d'un précipité constitué par un mélange de chlorhydrate de phénylhydrazine et de β-pyrocinchonylphénylhydrazine.

L'anhydride α-dichloropropionique, traité en solution par la phénylhydrazine, fournit avec dégagement de chaleur un précipité de chlorhydrate de phénylhydrazine; la liqueur évaporée laisse un résidu qui, après lavage à l'eau et cristallisation dans l'alcool en présence de noir animal, constitue des lamelles blanches, fusibles à 163°, et ayant pour formule $\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO.AzH.AzH.C^6H^5 \\ \| \\ Az^2H.C^6H^5 \end{matrix}$.

AD. F.

Constitution du dinitro-β-naphtol; E. LOEWE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2542). — Le dinitro-β-naphtol a été préparé par Wallach et Wichelhaus; son produit de réduction, le diamido-β-naphtol, donne par oxydation l'acide β-nitrophtalique (1.2.4). Donc, les deux groupes nitro sont répartis dans les deux noyaux, et celui qui ne se trouve pas dans le même noyau que OH occupe l'une des deux positions β.

Quant à la position de l'autre groupe AzO^2, elle n'est pas connue.

Dans le but d'éclaircir cette question, l'auteur a préparé successivement le :

Diamido-β-naphtol $C^{10}H^5(OH)(AzH^2)^2$, par réduction du dinitro-β-naphtol. — Le chlorhydrate est décomposé par le carbonate de sodium, la base se précipite en flocons blancs, très oxydables à l'air.

Le dérivé triacétylé $C^{10}H^5(Az\text{-}COCH^3)^2O\text{-}COCH^3$ est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool; il fond à 203°.

Le tribenzoyldiamido-β-naphtol fond à 265°.

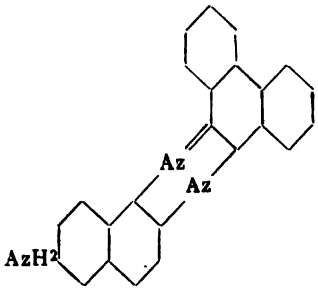
Pour déterminer la position du groupe AzH^2 qui se trouve dans le même noyau que OH, on a cherché à remplacer le groupe OH par AzH^2, pour obtenir la diamidonaphtylamine correspondante.

Mais l'ammoniaque est sans action sur cette base. Il faut préparer d'abord la dinitronaphtylamine $C^{10}H^5(AzH^2)(AzO^2)^2$ au moyen de $C^{10}H^5(OH)(AzO^2)^2$; par réduction on obtient la

Diamido-β-naphtylamine $C^{10}H^5(AzH^2)(AzH^2)^2$. — Le chlorhydrate $C^{10}H^5(AzH^2)^3 2HCl$ cristallise de l'eau en belles aiguilles légèrement colorées en jaune.

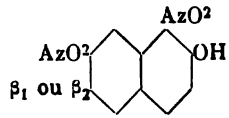
Sa condensation avec la phénanthrène-quinone prouve l'existence de deux groupes AzH^2 dans la position ortho, car il se forme la

β-Amidonaphtophénanthrazine. — On chauffe en solution aqueuse au bain-marie 2 grammes du chlorhydrate de diamido-β-naphtylamine avec la quantité correspondante d'acétate de sodium et quelques gouttes d'acide acétique cristallisable, puis on ajoute 1 molécule de phénanthrène-quinone en solution acétique. Il se sépare une masse gélatineuse qui cristallise dans l'aniline, c'est la β-amidonaphtophénanthrazine



Donc, dans le dinitro-β-naphtol, un groupe nitro occupe la position ortho par rapport à OH.

L'auteur n'a pas encore déterminé la position de l'autre groupe AzO^2.



E. E.

Sur l'acide iodonaphtaline-sulfonique (1.5); **R. MAUZELIUS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2820). — On prépare l'acide iodonaphtaline-sulfonique en introduisant peu à peu l'acide α.-diazonaphtaline-sulfonique dans de l'acide iodhydrique à 40 0/0 et chauffé. Le produit est purifié par transformation en chlorure que l'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans le chloroforme.

L'*acide libre* a pour formule $C^{10}H^6.I.SO^3H + 2H^2O$ et s'obtient par l'action de l'eau à 150° sur le chlorure. Il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 129° et aisément solubles dans l'eau.

Le *sel de potassium* $C^{10}H^6I.SO^3K + H^2O$ forme des lamelles brillantes peu solubles dans l'eau.

Sel d'ammonium $C^{10}H^6I.SO^3.AzH^4$.

Sel de sodium $C^{10}H^6I.SO^3Na + H^2O$. — Aiguilles peu solubles.

Sel d'argent $C^{10}H^6I.SO^3Ag$. — Lamelles solubles dans 150 parties d'eau froide.

Sel de calcium $(C^{10}H^6.I.SO^3)^2Ca + 2H^2O$. — Lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau.

Sel de baryum $(C^{10}H^6I.SO^3)^2Ba + HO^2$. — Soluble dans 430 parties d'eau froide et dans 100 parties d'eau bouillante.

Sel de zinc $(C^{10}H^6I.SO^3)^2Zn + 6H^2O$. — Peu soluble.

Sel de cuivre $(C^{10}H^6.I.SO^3)^2Cu + 4H^2O$. — Aiguilles verdâtres peu solubles.

Sel de plomb $(C^{10}H^6.I.SO^3)^2Pb + 4H^2O$. — Peu soluble, perd 2 molécules d'eau par simple exposition à l'air.

Sel de manganèse $(C^{10}H^6.I.SO^3)^2Mn + 4H^2O$. — Peu soluble, à peine cristallin.

Éther méthylique $C^{10}H^6.I.SO^3OCH^3$. — Prismes peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther et dans le chloroforme, fusibles à 59-60°.

Éther éthylique. — Lamelles fusibles à 74°.

Éther propylique normal. — Lamelles incolores, fusibles à 67°.

Éther isopropylique. — Prismes fusibles à 90°.

Chlorure $C^{10}H^6.I.SO^2Cl$. — Prismes peu solubles dans l'éther de pétrole, solubles dans le chloroforme et dans l'acide acétique, fusibles à 114°.

Bromure. — Prismes fusibles à 153°.

Amide $C^{10}H^6I.SO^2.AzH^2$. — Cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 239°. G. DE B.

Sur les piazthiols et les piaséléniols (II); **O. HINSBERG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1393). — *Naphtopiazthiol* $C^{10}H^6Az^2S$. — L'α β-naphtylène-diamine réagit sur l'anhydride sulfureux à la façon de l'orthophénylène-diamine (*Ibid.*, t. **22**, p. 862 et 2895; *Bull.*, 3e série, t. **2**, p. 631, et t. **3**, p. 448); il se fait un piazthiol. Pour préparer le sulfate de cette base, on suit le procédé de MM. Bamberger et Schieffelin [*Bull.* (3), t. **3**, p. 442]; on réduit la benzine-azo-β-naphtylamine par la poudre de zinc, l'acide acétique cristallisable et l'alcool, et on précipite par l'acide sulfurique. Le sulfate peu soluble ne convient pas pour la préparation du piazthiol, il faut opérer sur la base libre : on chauffe le sulfate avec

une lessive de potasse ; la base se sépare en forme de couche huileuse, qui se prend en masse par le refroidissement et qu'on essore sur des plaques de porcelaine dégourdie ; enfin on obtient la base pure par distillation de la matière brute. On dissout dans l'alcool 2 grammes de naphtylène-diamine, de manière à former 15 centimètres cubes de solution, et on agite celle-ci avec une solution concentrée de bisulfite de sodium ; une portion de la base se précipite en poudre fine. On chauffe le tout en tube scellé à 180-200° pendant six à huit heures ; la réaction a lieu suivant l'équation

$$C^{10}H^{6}(AzH^{2})^{2} + 2SO^{3}NaH = C^{10}H^{6}Az^{2}S + SO^{3}Na^{2} + 5H^{2}O.$$

La matière brute est alors additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique étendu et distillée dans un courant de vapeur d'eau ; le piazthiol passe assez lentement à la distillation, et on l'obtient pur par des cristallisations répétées au sein de l'alcool méthylique.

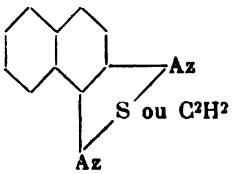
Le naphtopiazthiol cristallise dans l'alcool méthylique en longues aiguilles incolores ou à peine jaunâtres, parfois en lamelles ; il fond à 81°. Il est moyennement soluble dans l'eau ; son odeur à froid rappelle celle des fleurs ou encore du naphtol éthylique. Ses propriétés sont faiblement basiques ; aussi la vapeur d'eau l'entraîne-t-elle de ses solutions légèrement acides. Avec l'acide sulfurique concentré, il fournit une coloration jaune que l'addition d'eau fait disparaître. Par l'acide chlorhydrique et l'étain, il y a fixation d'hydrogène et dédoublement en naphtylène-diamine et acide sulfhydrique.

L'auteur a essayé vainement de préparer le corps en question en faisant réagir le sulfure de phosphore sur l'anhydride de la dioxime de la β-naphtoquinone $C^{10}H^{6}Az^{2}O$; il n'y a pas eu remplacement de l'oxygène par du soufre.

La quinoxaline correspondant au piazthiol a été préparée par l'auteur en dissolvant dans l'alcool de l'αβ-naphtylène-diamine, ajoutant une solution aqueuse concentrée de glyoxal-bisulfite de sodium, puis chauffant le tout pendant quelque temps avec un peu d'acide acétique étendu. On rend le produit faiblement alcalin et on distille dans un courant de vapeur d'eau ; enfin on fait recristalliser dans l'alcool faible. On obtient ainsi la *naphtoquinoxaline* $C^{10}H^{6}Az^{2}C^{2}H^{2}$ en petites aiguilles incolores, fusibles à 62°, très solubles dans l'alcool, l'éther, etc., peu solubles dans l'eau chaude, presque insolubles dans l'eau froide ; odeur agréable semblable à celle du piazthiol. Les sels sont jaunes, stables en présence de l'eau ; sont caractéristiques le chloroplatinate peu soluble et le sulfate bien cristallisé. Avec l'acide sulfurique concentré, on a une

coloration rouge foncé qui, par addition d'eau, vire au jaune. Le corps est, comme ses congénères, très stable vis-à-vis des oxydants, de l'acide azoteux, etc.

La constitution des deux corps précédents s'exprime par



Méthylchloropiasélénol $C^6H^2Cl\left\langle\begin{matrix}CH^3\\Az^2Se\end{matrix}\right.$. — Ce corps a été obtenu dans des conditions singulières et tout à fait inattendues. On a vu que les piasélénols s'engendrent par la réaction de l'anhydride sélénieux sur les orthodiamines en solution neutre. Si la solution est rendue alcaline, la réaction n'a pas lieu ; si, au contraire, elle est acidulée par un acide minéral ou par l'acide acétique, elle n'est ni accélérée ni retardée. L'auteur eut l'idée d'essayer l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

L'orthotoluylène-diamine se dissout aisément à chaud dans l'acide chlorhydrique fumant ; par refroidissement, il se dépose de fines lamelles de chlorhydrate. Si l'on ajoute à la masse une quantité équivalente d'anhydride sélénieux, dissous dans l'acide chlorhydrique fumant, et qu'on chauffe doucement, on voit tout se dissoudre instantanément en fournissant une solution orangée qui, si l'on continue à chauffer, laisse déposer une substance peu soluble, en sorte que le tout finit par former une boue cristalline. On jette celle-ci sur un filtre, on lave à l'eau, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau. Presque tout passe dans le récipient et s'y solidifie en fines aiguilles, et il ne reste dans la cornue qu'un faible résidu fixe. La substance volatile offrait toutes les réactions des piasélénols ; elle se distinguait seulement du méthylpiasélénol décrit dans un mémoire antérieur par sa faible solubilité et par son point de fusion plus élevé (149-150°) ; l'auteur pensait avoir affaire à une variété isomérique, lorsqu'un essai qualitatif lui montra la présence du chlore. Enfin le dosage de tous les éléments conduit à la formule $C^7H^5ClAz^2Se$. Le chlore est substitué dans le noyau benzénique ; ainsi l'étain et l'acide chlorhydrique fournissent une chlorotoluylène-diamine fusible au-dessus de 100° et résistant à l'action ultérieure de l'hydrogène naissant.

Dans la réaction indiquée, il se dégage de notables quantités

d'acide sélénhydrique, en même temps qu'il se précipite du sélénium ; la réaction principale est sans doute

$$3C^7H^6Az^2H^4 + 4SeO^2 + 3HCl = 3C^7H^5ClAz^2Se + 8H^2O + H^2Se.$$

On ne peut l'expliquer, comme on serait tenté de le faire, par une action chlorurante de $SeO^2 + 2HCl$ sur le méthylpiasélénol ; l'expérience directe prouve qu'il n'en est pas ainsi. Peut-être l'action chlorurante se fait-elle sentir sur $C^7H^6(AzH^2)^2$, puis ensuite y a-t-il formation du piasélénol. L'auteur regarde l'explication suivante comme la plus vraisemblable : l'acide chlorhydrique dissout d'abord l'anhydride sélénieux, en formant la dichlorhydrine $SeCl^2(OH)^2$; puis celle-ci donnerait avec la diamine le corps peu stable $C^6H^7<^{AzH}_{AzH}>SeCl^2$, qui perdrait facilement les hydrogènes des groupes AzH pour fournir un chlorhydrate de méthylchloropiasélénol.

Ces recherches seront, du reste, continuées. L. B.

Sur les dérivés acétylés de l'indol ; C. ZATTI et A. FERRATINI (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1359). — Lorsque l'on fait bouillir l'indol avec de l'anhydride acétique au réfrigérant à reflux, il se produit un mélange de dérivé Az-acétylé et de dérivé β-Az-diacétylé. On peut les séparer l'un de l'autre en distillant dans un courant de vapeur d'eau, qui entraîne seulement le dérivé Az acétylé ; mais le produit diacétylé est décomposé partiellement en β-acétylindol qui reste également dans le ballon.

L'Az-acétylindol, extrait par épuisement à l'éther de l'eau distillée, bout avec décomposition partielle à 152-153° ($H = 14^{mm}$). La vapeur donne avec un copeau de pin la réaction caractéristique, et les alcalis le dédoublent en indol et acide acétique.

Le β-acétylindol, chauffé avec de l'aldéhyde benzoïque en présence d'alcali, s'y combine en donnant un composé cristallisé en lamelles jaunes, fusibles à 229-231°, et qui est le β-cinnamylindol.

Enfin, le β-acétylindol, oxydé par le permanganate de potassium, semble donner un acide indolglyoxylique correspondant.

O. S. P.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Soc. d'Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 19.2.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 23 JANVIER 1891.

Présidence de M. A. GAUTIER.

Sont nommés membres de la Société :

MM. DESESQUELLE, REVERDY, MOUY, GLAIZE, JANNETTAZ et KNIEDER.

Sont proposés pour devenir membres :

M. Camille MATIGNON, agrégé de l'Université, 63, rue Claude-Bernard, présenté par MM. BERTHELOT et ANDRÉ ;

M. Wladimir TIMOFEIEW, 5, rue Corneille, présenté par MM. BERTHELOT et ANDRÉ ;

M. Gabriel BERTRAND, préparateur au Muséum, 188, boulevard Voltaire, présenté par MM. ARNAUD et VERNEUIL.

M. GAUTIER signale un travail de M. Pointet sur le biphosphate de chaux.

M. ZUNE présente divers appareils destinés aux analyses industrielles. Il propose de déterminer les indices de réfraction des corps gras naturels en les dissolvant soit dans l'alcool méthylique, soit dans le sulfure de carbone. Il présente également à la Société un appareil permettant d'obtenir rapidement les extraits secs à basse température.

M. BÉHAL, en son nom et en celui de M. CHOAY, communique les résultats qu'ils ont obtenus en étudiant l'un des produits obtenus par l'action du brome sur le chloralimide.

Ce composé, fusible à 106-107°, cristallise en prismes clinorhombiques, se dédouble par le chlorure de platine en une molécule de chloroplatinate d'ammoniaque, et donne en même temps une molécule du dérivé ($C^4Cl^6Az^2H^4O$), obtenu déjà avec l'isomère fusible à 146-147°.

Ce même dérivé, chauffé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, donne une molécule de chloral et une molécule d'acide monochloracétique.

Pour établir la constitution de ce dérivé, on a traité le dérivé ($C^6Cl^6Az^2H^4O$) par l'iodure de méthyle. Il ne se forme pas de dérivé méthylé, mais deux molécules se doublent en perdant une molécule d'AzH^3 et donnent naissance au corps déjà obtenu par l'action de la chaleur à 200° sur ce même dérivé.

Il découle de ces expériences que l'action du brome sur le chloralimide donne naissance à deux isomères stéréochimiques répondant à la formule du chloralimide ayant perdu H^2.

Les auteurs discutent la constitution de ces deux dérivés.

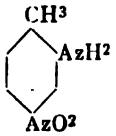
M. Guillaume rappelle les progrès réalisés ces dernières années dans l'étude des thermomètres à mercure; par l'emploi exclusif du verre dur et par un examen soigné de ces instruments, on arrive à déterminer, à quelques millièmes de degré près, les températures comprises entre 0° et 100°. Il insiste particulièrement sur la nécessité d'introduire une correction pour la colonne émergente, et montre comment cette correction peut être obtenue avec certitude par l'emploi d'une colonne correctrice auxiliaire.

M. Villiers appelle l'attention sur le procédé de recherche de l'acide sulfurique libre dans les vins, adopté récemment au ministère de la justice. Il montre que ce procédé fournit des résultats inexacts et ferait croire à l'addition d'acide sulfurique dans les vins plâtrés.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 26. — Sur un nouveau mode de formation de dérivés de l'indazol; par MM. OTTO N. WITT, E. NOELTING et E. GRANDMOUGIN.

Il y a quelques années, Noelting et Collin ont montré que, par nitration de l'orthotoluidine en solution fortement sulfurique, il se formait une nitrotoluidine fusible à 107° et possédant la formule



Les mêmes auteurs observèrent que cette base, par diazotation et ébullition du diazo formé avec l'eau, donne le nitrocrésylol correspondant, du point de fusion 106-108°. Entre temps, M. Witt en répétant ces expériences pendant l'été 1888, trouva que cette dernière indication n'est exacte que dans des conditions déterminées, et proposa de reprendre en commun l'étude de cette réaction.

En effet, ce n'est qu'exceptionnellement que la transformation de la nitrotoluidine en nitrocrésylol se fait nettement, lorsque l'on décompose le dérivé diazoïque par l'eau au moment de sa formation.

On réalise le mieux cette condition en faisant couler la quantité calculée de nitrite dans une solution bouillante de la base dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué. Si, au contraire, on travaille de la façon habituelle, en diazotant lentement la solution de la base dans l'acide refroidi à la glace, et qu'on décompose le dérivé diazoïque, en chauffant très lentement, on obtient toujours, à côté du nitrocrésylol en quantité égale ou même supérieure, un autre produit, complètement différent du nitrocrésylol par ses propriétés et sa composition. Le nouveau corps contient beaucoup plus d'azote que le nitrocrésylol, ce qui explique aussi le fait curieux que la solution aqueuse du diazonitrotoluène dégage, en chauffant, moins d'azote que ne le démontre la théorie.

Mentionnons de suite que, même dans les conditions les plus variées, nous avons toujours obtenu en proportions variables le mélange de deux corps, dont l'un est le nitrocrésylol déjà décrit, et dont l'autre, par suite de nos recherches, a été caractérisé comme un dérivé de l'indazol (1), que nous allons donc désigner dès à présent comme nitro-indazol.

Nitro-indazol $C^7H^5Az^2.AzO^2$. — Pour préparer ce dérivé (2), on diazote le mieux avec une solution de 14 grammes de nitrite de soude, dans 200 centimètres cubes d'eau, une solution de 30 grammes de nitrotoluidine dans 60 grammes d'acide sulfurique et 1 litre d'eau en refroidissant avec de la glace. La solution diazoïque est chauffée lentement et graduellement au bain-marie; il n'y a qu'un dégagement relativement faible d'azote. On finit par faire bouillir la solution et on la filtre bouillante à travers un filtre mouillé, sur lequel reste un peu de goudron. La solution filtrée se trouble bientôt; le produit de la réaction se sépare d'abord fondu, mais ne tarde pas à cristalliser en belles aiguilles jaunes, qui sont

(1) *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1885, p. 198; *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 43, p. 444.

(2) Émile Fischer et H. Kuzel, *Ann. Ch.*, t. 224, p. 230.

filtrées à la trompe et lavées à l'eau froide. Les eaux-mères fournissent par évaporation encore un peu d'un produit moins pur.

La première cristallisation, qui généralement fond à 125°, de même que le produit retiré des eaux-mères (qui fond plus bas) se compose du mélange de nitro-indazol et de nitroorthocrésylol en quantités un peu variables, mais généralement égales. Ce rapport ne change que peu en modifiant les conditions (par exemple, en faisant couler le diazo dans l'eau bouillante, en additionnant de sels minéraux, tels que sulfate de cuivre ou sulfate de zinc, etc.). Il ne fut malheureusement jamais possible d'obtenir le nitro-indazol seul.

La séparation des deux produits est assez difficile; on arrive le plus vite par des cristallisations méthodiques dans l'eau, dans laquelle le nitrocrésylol est beaucoup plus soluble que le nitro-indazol. En prenant comme point de départ le produit fusible à 125°, il suffit de cinq cristallisations dans l'eau pour obtenir le nitro-indazol à l'état de pureté parfaite. L'emploi d'un peu de noir animal ou plutôt de charbon de sang pour les dernières cristallisations est assez avantageux, sans être nécessaire.

Le nitro-indazol forme des aiguilles blanches, brillantes, soyeuses, fondant nettement à 181°. En petite quantité il est distillable; chauffé en grande quantité, il se décompose avec explosion.

La composition $C^7H^5Az^3O^2$ résulte des analyses suivantes

	Calculé pour $C^7H^5Az^3O^2$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII
C.....	51.53	51.64	51.48	52.07	52.15	»	»	»
H.....	3.07	3.28	3.25	4.08	3.89	»	»	»
Az.....	25.77	»	»	»	»	25.65	25.57	25.65

Les combustions I et II ont été faites en tube ouvert; III et IV en tube fermé; pour III, la substance avait été cristallisée dans le xylène; pour les autres analyses, dans l'eau.

Le nitro-indazol cristallise aussi dans l'alcool, dans l'acide acétique, dans le xylène, dans ce dernier en particulier, en belles aiguilles aplaties.

Il est facilement soluble dans les alcalis avec une belle coloration rouge. Le sel potassique est assez difficilement soluble et forme de belles aiguilles rouge-orangé, qui se décomposent peu à peu par l'eau (1).

C'est la formation de ces sels, dans lesquels le métal remplace

(1) Le sel de soude forme des aiguilles rouge-vermillon, le sel d'argent est jaune; d'après l'analyse il contenait 22.97 et 23.16 0/0 d'argent

probablement un atome d'hydrogène uni à l'azote, qui longtemps nous a empêchés de reconnaître la véritable nature de notre produit. Nous avons cru devoir admettre un groupe hydroxyle dans la molécule du corps (ce qui ne concorde pas avec les résultats de l'analyse), d'autant plus que le nitro-indazol, de même que les phénols nitrés s'éthérifie avec facilité pour donner un :

Éther méthylique du nitro-indazol $C^7H^4Az^2(CH^3)AzO^2$. — La méthylation réussit facilement avec l'iodure de méthyle et la potasse alcoolique en tube scellé à 100°, ou au réfrigérant à reflux, en faisant tomber goutte à goutte la solution de potasse en excès dans une solution de nitro-indazol dans l'alcool méthylique additionné de la quantité nécessaire d'iodure de méthyle. Elle s'effectue même en chauffant en tube scellé à 100° du nitro-indazol avec de l'iodure de méthyle; tandis que la potasse et le méthylsulfate de sodium à 200° rendent le produit goudronneux.

En méthylant le nitro-indazol pur, on obtient de suite un éther méthylique pur; en prenant comme point de départ le mélange brut, fusible à 125°, il se forme un mélange de deux éthers qui sont assez faciles à séparer, l'éther du nitro-indazol étant presque insoluble dans la ligroïne, celui du nitrocrésylol, par contre, très facilement soluble.

L'éther méthylique du nitro-indazol cristallise dans la benzine en belles et longues aiguilles aplaties, jaune clair, fusibles à 159°.

L'analyse confirme la composition énoncée.

	Calculé pour $C^8H^7Az^3O^2$.	Trouvé. I.	II.	III.
C.....	54.23	54.58	»	»
H.....	3.96	4.24	»	»
Az..	23.73	»	23.90	23.62

L'éther — cette désignation est, eu égard à la nature du corps, assez impropre — se dissout dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, mais il est très peu soluble dans l'eau. Traité par la potasse alcoolique, à l'ébullition, il donne un dérivé azoxy, d'où la conclusion pratique de ne pas employer trop de potasse lors de la méthylation.

Mentionnons que l'éther méthylique du nitrocrésylol cristallisé dans la ligroïne se présente sous forme d'aiguilles blanchâtres, fusibles à 74°, qui sont volatiles sans décomposition.

Dérivé acétylique du nitro-indazol $C^7H^4Az^2(COCH^3)AzO^2$. — Il se forme facilement en chauffant le nitro-indazol avec de l'anhydride acétique en excès, versant ensuite dans l'eau et recristallisant le produit bien lavé dans l'alcool. Il forme des aiguilles blanches,

brillantes, fusibles à 139-140°, donnant à l'analyse les résultats suivants :

	Calculé pour $C^9H^7Az^2O^2$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C	52.68	52.70	»
H	3.41	3.72	»
Az	20.43	»	20.59

Le dérivé acétylique ainsi que l'éther méthylique sont volatils sans décomposition, et se subliment en belles aiguilles brillantes. Il est complètement insoluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans les alcalis aqueux avec décomposition; la solution rouge cristallise par refroidissement en donnant de belles aiguilles rouges, le sel correspondant du nitro-indazol.

Bromuration du nitro-indazol. — La solution alcaline de nitro-indazol est additionnée d'acide sulfurique dilué, et le précipité finement divisé de nitro-indazol ainsi obtenu, traité par l'eau de brome en excès. Le produit de la réaction est épuisé par l'eau pour enlever le nitro-indazol non transformé et le résidu dissous dans la benzine.

Par refroidissement, le nouveau dérivé bromé se sépare en flocons gélatineux, qui, après un certain temps, se transforment en petits prismes jaunes. Le dosage de brome fut fait d'après la méthode de E. Kopp : calcination de la substance avec de l'oxyde de fer.

L'analyse montre qu'il s'est formé un dérivé monobromé.

	Calculé pour $C^7H^4Br.Az^2.AzO^2$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Br	33.06	33.71	33.81

Ce dérivé bromé se dissout dans la soude aqueuse; à froid, la solution cristallise en donnant un sel de soude en magnifiques aiguilles.

Il est probable que le brome n'est pas entré dans le noyau benzénique, mais dans la chaîne indazolique.

Le bromindazol se dissout aussi assez facilement dans l'alcool bouillant dans lequel il cristallise en petites aiguilles, fusibles à 229°.

Oxydation du nitro-indazol. — L'oxydation, en première ligne, a fait supposer que le nouveau corps ne contenait plus de groupe méthyle.

Le nitro-indazol n'est pas attaqué par l'acide nitrique bouillant;

l'acide chromique en solution acétique ne donne, à côté d'un peu de goudron, que de l'acide carbonique et de l'azote. Par ébullition prolongée avec l'acide sulfurique dilué et le bichromate, la plus grande partie de la substance est brûlée peu à peu; une petite partie seulement est transformée en une poudre jaune, peu soluble dans les dissolvants usuels, ne possédant que de faibles propriétés basiques et donnant à l'analyse 19,06 0/0 d'azote. Vu la minime quantité de substance formée, nous avons dû renoncer à l'étudier plus en détail. Ce que nous tenons seulement à faire remarquer, c'est que, si le groupe méthyle provenant de la toluidine était encore contenu dans le nitro-indazol, il aurait dû être oxydé en carboxyle et on aurait dû obtenir un acide.

Réduction du nitro-indazol. — Les produits de réduction nous ont permis de fixer avec certitude la nature de notre nouveau composé. La réduction nous a, en effet, fourni une base qui, au lieu de deux atomes d'oxygène contenus dans la substance primitive, contient autant d'atomes d'hydrogène; c'est donc une base primaire, le dérivé amidé d'une substance-mère $C^7H^6Az^2$. Cette substance-mère, nous avons pu l'obtenir au moyen de la nouvelle base, et nous avons pu l'identifier avec l'indazol de E. Fischer; par ce fait, la nature de tous les composés étudiés est établie.

La réduction fut d'abord essayée en introduisant 5 grammes de nitro-indazol dans une solution chlorhydrique de 30 grammes de sel d'étain. Le dérivé nitré se dissout immédiatement avec un fort dégagement de chaleur, et il se sépare un sel double d'étain et de base en aiguilles blanches. Après précipitation de l'étain, la solution donne un chlorhydrate déliquescent et très facilement soluble. Il est difficile cependant d'arriver de cette manière à un produit pur et unique; nous avons donc préféré faire la réduction au sulfhydrate d'ammonium.

On dissout le dérivé nitré dans l'alcool, on ajoute de l'ammoniaque à cette solution, et l'on y fait passer, à l'ébullition, de l'hydrogène sulfuré, la réduction ne s'effectuant pas à froid. Après quelques heures, la solution est décolorée, l'alcool est ensuite distillé, le résidu dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, séparé du soufre, et la solution précipitée par l'ammoniaque. La base se précipite en jaune; elle est recristallisée plusieurs fois dans l'eau, dans laquelle elle est facilement soluble à chaud, difficilement à froid.

A l'état pur, elle est tout à fait blanche; elle se sépare de l'eau, soit en lamelles blanches transparentes, soit en aiguilles, sans que nous connaissions les conditions pour obtenir l'une ou l'autre forme. Les lamelles contiennent de l'eau de cristallisation.

Une détermination d'eau donna 11.33 0/0, tandis que pour $C^7H^5Az^2.AzH^3 + H^2O$, la quantité théorique est de 11.92 0/0.

En chauffant les lamelles, elles deviennent opaques et fournissent une poudre blanche. Les aiguilles sont anhydres, fondant à 210° et se subliment bien avant de fondre. La base est facilement soluble dans l'alcool, à l'état impur; la purification la rend de plus en plus insoluble, la base pure n'y est plus que très peu soluble.

L'analyse du produit, séché de 120° à 130°, donne des chiffres concordants pour un amido-indazol :

	Calculé pour $C^7H^7Az^3$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C	63.16	63.45	63.60
H	5.27	5.53	5.56
Az	31.57	31.96	32.07
	100.00	100.94	101.23

L'analyse montre que la substance ne contient plus d'oxygène ; tout l'oxygène du dérivé primitif est donc contenu dans le groupe nitro, et quoique le corps forme des sels, il n'est plus possible d'y admettre un groupe hydroxyle.

L'amido-indazol est une forte base biacide. Si on la suspend à l'état finement divisé dans peu d'eau, et qu'on ajoute de l'acide normal, il n'y a dissolution complète qu'au moment où l'on a ajouté deux molécules d'acide pour une molécule de base. Les sels de l'amido-indazol sont facilement solubles, mais cristallisent bien.

Le *chlorhydrate* se sépare de la solution alcoolique de la base par addition d'acide chlorhydrique. Il forme de belles aiguilles blanches, qui se décomposent sans fondre vers 230°.

Le *sulfate* se prépare d'une manière analogue. Les solutions des sels donnent avec le bichromate potassique un précipité jaune de *chromate*.

La base en solution acide se diazote facilement et nettement.

Si l'on diazote avec une solution de nitrite à titre connu, on trouve que la réaction bleue au papier ioduré a lieu lorsqu'on a employé juste une molécule de nitrite pour une molécule de base, preuve que l'amidoazobenzine, quoique biacide, ne contient qu'un groupe amide diazotable. Sa formule est donc $C^7H^5Az^2(AzH^2)$.

Les solutions des diazos sont toujours fortement colorées en rouge.

Oxy-indazol $C^7H^5Az^2.OH$. — Il se forme en faisant bouillir avec l'eau les sels du diazo-indazol. Le dégagement d'azote ne commence qu'à l'ébullition et est rapidement terminé. On filtre d'un peu de substance rouge et on retire le phénol formé de la solution aqueuse par des extractions répétées à l'éther. Après évaporation du dissolvant, le nouveau phénol reste en belles aiguilles rouges, qui, purifiées par sublimation, deviennent tout à fait blanches.

Un dosage d'azote donna :

	Calculé pour $C^7H^5Az^2OH$.	Trouvé.
Az 0/0	20.89	20.73

Le phénol est peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante, de laquelle il se sépare en cristaux fusibles de 215° à 216°. Le produit possède une odeur caractéristique rappelant la quinone.

Pour caractériser la base comme amido-indazol, le point le plus important était d'éliminer le groupe amide pour obtenir ainsi la substance-mère du groupe.

Indazol $C^7H^6Az^2$. — Nous sommes arrivés à notre but par la méthode au nitrite d'éthyle, ainsi que par la méthode au stannite de soude proposée par M. Friedlaender (1).

En opérant avec le nitrite d'éthyle, il ne faut pas mettre de suite l'acide sulfurique nécessaire, parce que le sulfate de la base étant insoluble dans l'alcool absolu, reste inattaqué. On dissout la base dans l'alcool absolu (il en faut une assez grande quantité) ; on ajoute un excès de nitrite d'éthyle, et on laisse couler peu à peu et en agitant bien, de l'acide sulfurique concentré dans la solution refroidie. On chauffe ensuite assez longtemps au bain-marie, on distille la majeure partie de l'alcool, on reprend par l'eau, on rend alcalin, et enfin on extrait à l'éther. La solution éthérée est distillée, et le résidu recristallisé plusieurs fois dans l'eau en présence de noir animal. On obtient ainsi de beaux cristaux parfaitement blancs.

Le même produit se forme en versant une solution aqueuse et froide du diazo dans une solution aqueuse de stannite de soude. Il y a dégagement d'azote. On filtre d'un peu d'impuretés et l'on extrait la solution à l'éther. Après distillation de l'éther, le nouveau produit reste sous forme d'une masse cristalline, qui peut être purifiée par sublimation.

(1) *D. ch. G.*, t. 22, p. 587.

Le produit préparé d'après la première méthode fondait de 146 à 147°; obtenu à l'aide du stannite, à 145-146°, tandis que Fischer et Kuzel indiquent pour le point de fusion de leur produit 146°,5.

La composition de l'indazol obtenu d'après les méthodes précédentes fut vérifiée par l'analyse.

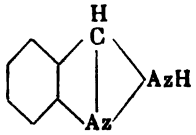
	Calculé pour $C^7H^6Az^2$.	Trouvé.
Az 0/0.....	23.73	23.42

Pour compléter l'identification, nous avons préparé avec notre produit le nitroso-indazol, en additionnant une solution chlorhydrique d'indazol de nitrite de soude. Le nitroso cristallise dans la ligroïne en petites aiguilles fusibles de 72 à 73°, tandis que Fischer et Kuzel ont trouvé pour leur produit 73 à 74°.

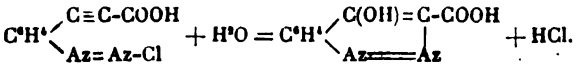
Enfin nous avons préparé de l'indazol d'après la méthode de Fischer et Kuzel, et nous l'avons trouvé à tous les points de vue identique avec le nôtre. Nous avons aussi observé avec notre produit l'odeur douceâtre et caractéristique que présente l'indazol lorsqu'on le sublime.

Il ressort de ce qui précède que la décomposition du diazo de la nitrotoluidine, fusible à 107°, n'obéit pas aux lois généralement admises à ce sujet. Tandis qu'une partie dégage normalement de l'azote pour former le nitrocrésylol, il y a dans une autre partie formation d'une nouvelle chaîne fermée entre le groupe diazoïque et le groupe méthyle. Cette formation de chaîne fermée, qui jusqu'à présent est sans analogie, provient probablement du voisinage du groupe diazoïque et du méthyle (1).

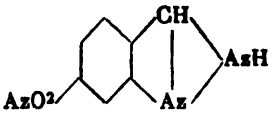
Si l'on attribue avec E. Fischer à l'indazol la constitution



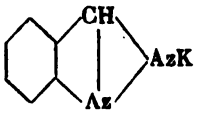
(1) Rappelons toutefois que M. de Richter, en chauffant l'acide diazophényl propiolique avec l'eau, a obtenu l'acide oxycinnolinecarboxylique



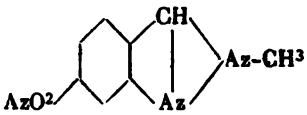
les nouvelles substances que nous venons de décrire posséderont les formules suivantes :



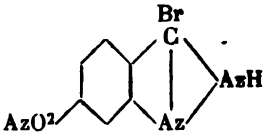
Nitro-indazol.



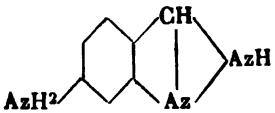
Sel potassique du nitro-indazol.



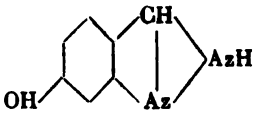
Méthylnitro-indazol.



Bromonitro-indazol.



Amido-indazol.

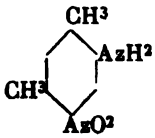


Oxyindazol.

Peut-être sera-t-il intéressant de faire ressortir ici l'analogie qui existe entre les dérivés indazoliques et les composés du groupe de l'acridine.

Le groupe tétravalent >CH-Az< est dans les dérivés de l'acridine uni à deux noyaux benzéniques bivalents, dans l'indazol, d'une part, avec un de ces noyaux ; d'autre part, avec un groupe imide.

Il était intéressant d'examiner si l'orthotoluidine, diazotée et chauffée avec de l'eau, ne donnerait pas un peu d'indazol à côté de l'orthocrésylol, généralement préparé de cette façon ; il nous a été impossible d'en trouver la moindre trace. De même, nous n'avons pu, jusqu'à présent, saisir, en diazotant la métanitrométaxylidine,



l'homologue du nitro-indazol. Nous ne pûmes isoler que le nitroxylénol correspondant.

D'autres essais du même genre sont en voie d'exécution, et nous étudions également différents autres composés du nitro-indazol.

N° 27. — Études sur les dérivés des toluquinoléines et des xyloquinoléines; par MM. E. NOELTING et E. TRAUTMANN.

PREMIÈRE PARTIE. — *Sur les dérivés nitrés, amidés et hydroxyliques de la paratoluquinoléine.*

De nombreux produits de substitution de la quinoléine ont été étudiés à fond; il n'en est pas de même de ceux qui dérivent des toluquinoléines et des xyloquinoléines. Le travail suivant a pour but de combler en partie cette lacune, et contient la description d'un certain nombre de dérivés de la paratoluquinoléine, de l'orthotoluquinoléine et de la métaxyloquinoléine.

Les toluquinoléines ont été préparées d'après la méthode de M. Skraup. En chauffant pendant un temps suffisant, toute la toluidine est transformée en quinoléine, de sorte qu'on évite la purification au moyen de l'acide chromique ou de l'acide nitreux. Pour constater si le produit de la réaction contient encore de la base primaire, le mieux est de traiter un échantillon au nitrite et de le faire réagir ensuite sur la solution alcaline d'un phénol.

En général, nous avons obtenu le poids de la toluidine en toluquinoléine.

La as-métaxyloquinoléine a été préparée directement au moyen de son dérivé acétylique par lequel on avait séparé la as-métaxylidine des bases isomères qui l'accompagnent. La saponification et la transformation en quinoléine ont alors lieu simultanément, et la réaction est beaucoup moins tumultueuse que lorsqu'on emploie la base libre. 170 grammes d'acétoxylidine, 340 grammes d'acide sulfurique concentré, 360 grammes de glycérine et 68 grammes de nitrobenzine furent chauffés au bain de sable pendant trente-six heures; la quinoléine formée fut séparée comme d'habitude. Elle a déjà été préparée par Berend (1).

Dérivés nitrés de la quinoléine. — La nitration de la quinoléine a, en premier lieu, été effectuée par Kœnigs (2) au moyen de l'acide nitrique fumant, en présence d'acide sulfurique concentré, les deux en grand excès. D'après ce procédé, il obtient de l'ortho- (Bz^1) nitroquinoléine. Clauss et Kramer (3) ont un peu modifié ce procédé : en variant les conditions, ils obtiennent soit deux mononitroquinoléines, Bz^1 et Bz^4 (ortho- et ana-), à côté d'une dinitroqui-

1) *Berichte*, t. 15, p. 2255.
(2) *Berichte*, t. 22, p. 443.
(3) *Berichte*, t. 18, p. 1243.

noléine, soit les deux dérivés mononitrés à côté de deux dérivés dinitrés. La nitration de la quinoléine, avec la quantité théorique d'acide nitrique, n'a jamais été étudiée.

Nous avons fait quelques essais dans ce sens, dont voici les résultats : en opérant à froid avec 10 parties d'acide sulfurique et une molécule d'acide nitrique de 65 à 80 0/0, la nitration n'est pas complète; si, par contre, on emploie de l'acide sulfurique fumant au lieu de l'acide sulfurique ordinaire, on obtient un rendement, pour ainsi dire théorique, en mononitroquinoléine, en évitant complètement la formation des dérivés dinitrés.

On dissout une partie de quinoléine dans 10 parties d'acide sulfurique à 100 0/0, et on ajoute à froid une molécule d'acide nitrique mélangé avec de l'acide sulfurique à 100 0/0. On ajoute ensuite encore de l'acide sulfurique fumant (contenant 20 à 25 0/0 de SO^3), de manière à ce que l'eau de l'acide nitrique et celle qui a pris naissance dans la nitration soient transformées en H^2SO^4. On laisse reposer pendant quelques jours à froid, ou bien on chauffe pendant quelque temps au bain-marie, jusqu'à ce que la quinoléine ait disparu. En travaillant à basse température, il paraît se former plus de dérivé ana- (Bz^4) nitré.

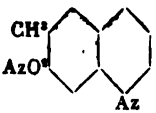
Les toluquinoléines et la xyloquinoléine se nitrent bien plus facilement que la quinoléine.

Nitration de la paratoluquinoléine. Ananitroparatoluquinoléine. — La quantité d'acide sulfurique employée et la température de la nitration paraissent être sans influence sur la nature du dérivé nitré. Nous n'avons obtenu qu'un seul dérivé, qui contient le groupe nitré dans la position ana (1).

Le procédé suivant donne de bons résultats.

On dissout 143 grammes de paratoluquinoléine dans 715 grammes d'acide sulfurique concentré, et on y introduit un mélange de 100 grammes d'acide nitrique ($d = 1,39$) mélangé avec 200 grammes d'acide sulfurique. La température s'élève considérablement ; on

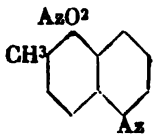
(1) Il paraît cependant encore se former une très petite quantité d'un isomère qui cristallise en lamelles incolores. Ce produit se trouve dans les eaux-mères alcooliques du premier produit. Jusqu'à présent nous ne l'avons pas obtenu à l'état de pureté. Un corps analogue paraît aussi se former dans la quinolisation de la nitrotoluidine fusible à 76°. Il aurait donc probablement la formule

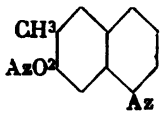


peut sans crainte la laisser monter jusqu'à 100°. Ensuite on chauffe pendant environ une heure au bain-marie; quand un échantillon, dilué avec de l'eau et sursaturé par la soude caustique a perdu l'odeur de la quinoléine, la nitration est terminée. On verse alors dans beaucoup d'eau et on neutralise au moyen du carbonate de soude. Le précipité jaune clair est filtré et lavé à l'eau. Pour le purifier, on recristallise le produit dans l'alcool. On obtient ainsi de petites aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 116-117°, qui sont presqu'insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, facilement solubles dans les dissolvants usuels. La nitroparatoluquinoléine est une base très faible, ses sels cristallisent bien, l'eau les dissocie facilement. Avec la vapeur d'eau, elle ne se volatilise que très difficilement.

	Théorie pour $C^9H^8Az(CH^3)AzO^2$.	Trouvé.
C	63.83	64.30
H	4.25	4.32
Az	14.89	15.00

Quant à la position du groupe nitro, elle ne peut être que ana ou méta,



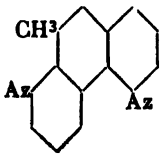


car le produit est différent du dérivé orthonitré qui sera décrit plus loin et qui a été obtenu synthétiquement, d'après la méthode de M. Skraup, au moyen de l'orthonitroparatoluidine

$$C^6H^3(AzH^2)(CH^3)(AzO^2) \quad (1.4.2).$$

Le fait suivant parle en faveur de la première formule.

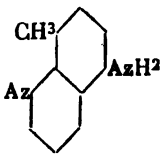
L'amidotoluquinoléine, correspondant à la nitrotoluquinoléine, n'a pas pu être transformée en méthylphénanthroline



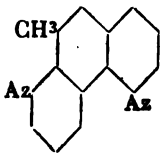
en la chauffant avec de la glycérine, de l'acide sulfurique et de l'acide picrique. Ce produit aurait, sans aucun doute, dû se former si la formule II exprimait la constitution de la nitroparatoluquinoléine.

Comme on le verra plus loin, l'anaamidoorthotoluquinoléine, qui possède un atome d'hydrogène libre en ortho vis-à-vis du groupe amide, fournit dans les mêmes conditions cette phénanthroline :

ou ce qui revient au même :



donne



Nous avons fait un grand nombre d'essais pour donner une preuve plus concluante pour la position ana; malheureusement tous ces essais n'ont pas donné de résultat définitif; il ne semble donc pas nécessaire de les mentionner ici. Il est à remarquer toutefois que le dérivé métanitré ne se forme pas non plus dans la nitration de la quinoléine.

Iodométhylate de l'ananitroparatoluquinoléine. — L'iodure de méthyle s'additionne facilement à la nitroparatoluquinoléine à la température de 110°. Le produit de la réaction constitue une masse jaune cristalline; on le dissout dans l'alcool chaud; par refroidissement, il se sépare de longues aiguilles jaunes, qui sont très peu solubles dans l'alcool froid. Si on les laisse pendant quelques jours en contact avec les eaux-mères, ces aiguilles se transforment en *rhomboèdres* très bien développés, qui atteignent une certaine grandeur, pourvu qu'on les abandonne au repos absolu.

Dans l'eau chaude, l'iodométhylate se dissout très bien; par refroidissement, il se sépare sous forme de rhomboèdres presque incolores, qui deviennent jaunes si on les chauffe à 100°. Les deux modifications sont fusibles à 189-190°. L'iodométhylate possède un goût excessivement amer.

	Théorie pour $C^9H^6Az(CH^3)(AzO^2)CH^3I$.	Expérience.
I.....	38.33	37.95
Az.....	8.51	9.00

Ana-amidoparatoluquinoléine.— Cette base se prépare le mieux au moyen du dérivé nitré par réduction au fer et à l'acide acétique, parce que même avec un excès du réducteur on ne risque pas d'obtenir des dérivés hydrogénés.

On chauffe 38 grammes de nitrotoluquinoléine au réfrigérant à reflux avec environ 1 litre d'eau et 40 à 50 centimètres cubes d'acide acétique, et l'on ajoute peu à peu 25 grammes de limaille de fer. Le liquide se colore en rouge foncé, et, après trois à quatre heures, la réaction est terminée. On neutralise à l'ammoniaque et l'on épuise avec beaucoup d'eau bouillante. Par refroidissement, le liquide filtré, qui est jaunâtre, dépose de longues aiguilles peu colorées, qu'on purifie complètement par recristallisation dans l'eau ou l'alcool dilué. Les eaux-mères sont rendues acides, évaporées à un petit volume et sursaturées avec un alcali; de cette manière, on obtient encore une certaine quantité du dérivé amidé. Le rendement du dérivé amidé est d'environ 90 0/0 de la théorie.

L'amidotoluquinoléine pure forme de longues aiguilles, légèrement colorées en jaune et fusibles à 145°. Elle est facilement soluble dans les dissolvants ordinaires, facilement dans l'eau chaude, très peu dans l'eau froide. Elle se sublime et distille sans décomposition. Elle forme deux séries de sels, les sels monacides sont rouges, les sels biacides sont peu colorés ou incolores. Par addition d'eau à la solution de ces derniers, le liquide passe au rouge, ce qui provient sans doute d'une dissociation des sels biacides en sels monacides.

	Théorie pour $C^9H^6(CH^3)(AzH^2)$.	Expérience.
C	79.95	75.73
H	6.33	6.51
Az	17.72	17.51

Acétylamamidoparatoluquinoléine. — Le dérivé acétylique s'obtient facilement; on dissout la base dans une petite quantité d'acide acétique cristallisable, on ajoute un peu d'anhydride acétique et on chauffe pendant très peu de temps. Quand la couleur rouge a disparu, on verse dans l'eau, et l'on précipite le dérivé acétylique au moyen de l'ammoniaque. Le produit est recristallisé dans l'eau bouillante dont il se sépare en belles aiguilles incolores, fusibles à 160°, assez facilement solubles dans les dissolvants usuels et dans l'eau bouillante, très difficilement dans l'eau froide. Avec les acides, le dérivé acétylique forme des sels incolores; par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré il est facilement saponifié.

	Théorie pour $C^9H^5Az(CH^3)[AzH(C^2H^3O)]$.	Expérience.
C	72.0	71.96
H	6.0	6.05
Az	14.0	13.08

Anaoxyparatoluquinoléine. — On dissout 15gr,8 d'amido-toluquinoléine dans 3 à 400 centimètres cubes d'eau et 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré; dans ce liquide refroidi à 0°, on ajoute 6gr,9 de nitrite de soude (100 centimètres cubes d'une solution normale). Quand le dérivé diazoïque est formé, la solution est incolore; elle est alors chauffée à l'ébullition. La décomposition du dérivé diazoïque s'effectue très rapidement; en même temps la solution se colore en brun foncé. On précipite l'oxytoluquinoléine formée au moyen de l'acétate de soude. Le produit, coloré en brun, est recristallisé dans l'alcool en présence de noir animal; on obtient des aiguilles plates, légèrement colorées en rose. Par sublimation elles deviennent incolores. Le point de fusion de l'oxytoluquinoléine est situé à 230°. Elle est, pour ainsi dire, insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, elle n'est pas volatile avec la vapeur d'eau.

	Théorie pour $C^9H^5Az(CH^3)(OH)$.	Expérience.
C	75.47	75.48
H	5.65	5.99
Az	8.81	9.12

L'oxytoluquinoléine forme des sels bien cristallisés avec les acides et avec les bases. Avec le chlorure de diazobenzine, elle se combine, en donnant un dérivé oxyazoïque, qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles rouges, fusibles à 176° et solubles dans les alcalis.

Mentionnons encore, qu'en traitant la paratoluquinoléine par l'acide sulfurique fumant (25 0/0 de SO^3) vers 90°, il se forme un acide sulfonique, différent de celui que Herzfeld (1) a obtenu en sulfonant avec de l'acide sulfurique à 13 0/0 de SO^3 à la température de 135-140°. Le dérivé hydroxylique correspondant, obtenu par fusion avec la potasse, n'est pas volatil avec la vapeur d'eau; il est fusible à 230° et il est identique avec le produit que nous venons de décrire.

Nitrosooxyparatoluquinoléine (*Paratoluquinoléine* 4-1-*quinone-oxime*). — On dissout 1 molécule d'oxyquinoléine dans 2 1/2 à 3 molécules d'acide chlorhydrique moyennement concentré, après avoir refroidi à 0°, on ajoute 1 molécule de nitrite de soude. Au bout de quelque temps, il se sépare un précipité jaune cristallin qui constitue le chlorhydrate du dérivé nitrosé. Une addition

(1) *Berichte*, t. 17, p. 905 et 1550.

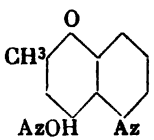
ultérieure d'acide chlorhydrique concentré augmente encore la quantité du précipité.

Si l'on a employé l'oxytoluquinoléine pure, l'oxime obtenue est de suite pure aussi; il n'est cependant pas nécessaire de partir du phénol purifié, on peut se servir du produit non cristallisé. Dans ce cas on n'a qu'à recristalliser une ou deux fois le chlorhydrate de l'oxime dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré. L'oxime libre est séparée de la solution de son chlorhydrate au moyen de l'acétate de soude. Elle est excessivement peu soluble dans l'eau bouillante, de laquelle elle se sépare par refroidissement, sous forme d'aiguilles jaunâtres; elle est peu soluble aussi dans la benzine et le chloroforme, assez facilement dans l'acide acétique cristallisable, peu dans l'alcool froid. Elle cristallise dans l'alcool en belles lamelles jaunâtres. Elle se décompose, sans fondre, au-dessus de 200°. Le chlorhydrate, qui forme de magnifiques aiguilles jaunes, est surtout peu soluble en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Le sel de soude se sépare de sa solution chaude, sous forme de belles feuilles jaunes; il est insoluble dans un excès de soude caustique.

	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)O.(AzOH)$.	Expérience.
C	63.83	63.86
H	4.25	4.26
Az	14.89	14.96

La nitrosooxyparatoluquinoléine tire sur coton mordancé; sur mordant de fer, elle fournit un beau vert très vif, solide au savon et surtout à la lumière.

Comme on l'a vu plus haut, l'oxyparatoluquinoléine est un dérivé ana; l'oxime doit par conséquent contenir le groupe isonitroso dans la position para vis-à-vis de l'oxygène, de sorte qu'elle doit avoir la constitution :



La propriété de ce corps de tirer sur la fibre mordancée paraît donc être en contradiction avec la règle établie par Kostanecki (1), suivant lequel les orthoquinoximes (orthonitrosophénols) seules tirent sur mordant. C'est la raison pour laquelle nous avons même hésité longtemps à attribuer la position ana à la nitrotoluquinoléine.

(1) *Berichte*, t. **20**, p. 3146, et t. **22**, p. 1347.

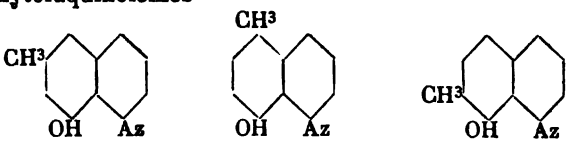
Cette contradiction apparente trouve peut-être une explication par les considérations suivantes :

La quinoléine même est déjà un chromogène, quoique assez faible ; ainsi les sels des amidoquinoléines sont colorés en rouge. L'oxyquinoléine devient même un véritable colorant si l'hydroxyle se trouve dans la position péri vis-à-vis de l'azote.

Ainsi que l'un de nous, Trautmann, l'a observé, l'ortho-oxyquinoléine

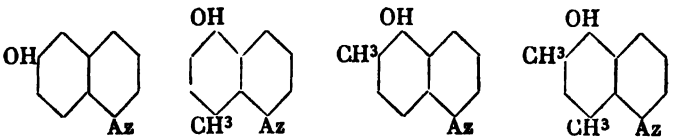
possède la propriété de teindre le mordant d'alumine en jaune intense, le mordant de fer en gris.

Les oxytoluquinoléines

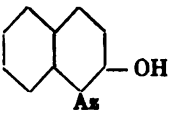


qui contiennent l'hydroxyle en péri vis-à-vis de l'azote, se comportent absolument de même, tandis que les oxyquinoléines contenant l'hydroxyle dans une autre position ne tirent pas sur mordant.

Les corps suivants ont été étudiés à ce point de vue (1).

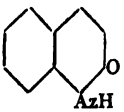


Le carbostyrile qui contient OH et Az en *ortho*, ne tire pas non plus (2).



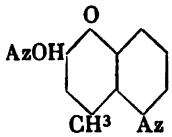
(1) Ils seront décrits dans la suite de ce travail.

(2) Le carbostyrile se comporte du reste souvent comme une dihydrocétoquinoléine

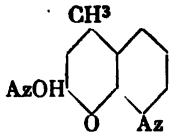


Ainsi il ne se combine pas avec les dérivés diazoïques.

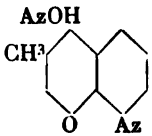
Quant aux nitrosooxyquinoléines, les oximes, elles tirent, si elles dérivent d'une orthoquinone, et elles ne tirent pas, si elles dérivent d'une paraquinone, absolument comme cela a lieu dans la série naphtalique. Ainsi

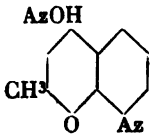


et



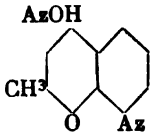
tirent en vert sur fer, tandis que



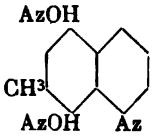


ne tirent pas.

Si, dans les dérivés des paraquinones un groupe salifiable occupe la position péri vis-à-vis de l'azote, ce dérivé acquiert de nouveau la propriété de tirer sur mordant. En traitant par exemple

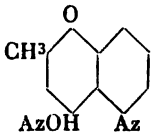


par le chlorhydrate d'hydroxylamine, en solution chlorhydrique, il se forme une dioxime



qui tire en vert sur mordant de fer, quoiqu'elle contienne les deux groupes oximes dans la position para. Cette propriété provient donc sans doute de la position *peri* de l'un des groupes oxime et de l'azote.

De la même manière, on peut donc expliquer que l'orthonitrosoanaoxyparatoluquinoléine

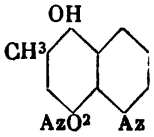


possède la propriété de tirer sur mordant.

Ortho-nitroanaoxyparatoluquinoléine. — Cette combinaison se prépare facilement par oxydation de l'oxime décrite ci-dessus. Cette dernière est dissoute dans la soude caustique chaude et diluée (dans la soude concentrée, le sel de soude est insoluble) ; à la solution bouillante, qui est d'une couleur rouge-brun, on ajoute du ferricyanure de potassium. La couleur du liquide devient plus claire, et au bout de quelques minutes, il se sépare un précipité jaune-orangé, qui constitue le sel alcalin de la nitrooxytoluquinoléine. Pour que cette séparation ait lieu, il faut ajouter un assez grand excès de ferricyanure ; mais comme d'un autre côté l'excès de l'oxydant paraît détruire la nitroso-oxytoluquinoléine une fois formée, il est bon de refroidir rapidement, dès que la quantité du précipité n'augmente plus. Après refroidissement, on filtre et on lave à la soude caustique diluée. Le précipité est dissous dans l'eau bouillante, on filtre et on précipite par l'acide acétique. Le dérivé nitré se sépare sous forme de précipité cristallin jaune ; on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique moyennement concentré ou dans l'alcool. Feuilles brillantes, jaune-brun, se décomposant sans fondre au-dessus de 200°. Le dérivé nitré forme des sels avec les acides et les alcalis ; il ne tire pas sur mordant.

	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)(OH)(AzO^2)$.	Expérience.
Az.....	13.72	13.31

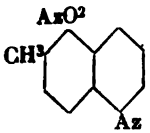
La constitution correspond à celle de l'oxime, elle doit donc être la suivante :

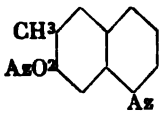


Ananitroparatoluquinoléine préparée au moyen de la nitroto luidine fusible à 76°.

La nitroparatoluidine fusible à 76°

soumise à la réaction de M. Skraup pourrait donner le dérivé ana ou le dérivé méta :





L'expérience a démontré que c'est le premier de ces produits qui se forme, du moins en quantité prédominante.

On chauffe pendant huit heures à 160° : 10 grammes de nitrotoluidine, 24 grammes de glycérine, 20 grammes d'acide sulfurique concentré, 2 grammes d'acide picrique.

Si l'on remplace l'acide sulfurique à 94 0/0, par l'acide à 100 0/0, la réaction est beaucoup plus vive et elle est déjà terminée après une à deux heures. (A la fin de l'opération le produit ne contient plus de nitrotoluidine diazotable.) Comme la première réaction est très énergique, il est prudent de ne pas opérer avec plus de 10 ou 20 grammes de nitrotoluidine à la fois.

La masse est versée dans l'eau (1 litre pour 10 grammes de nitrotoluidine). Sans séparer le précipité brun qui se forme toujours, on verse le liquide acide dans un excès de soude caustique froide. Il se forme un précipité et une solution brune. Cette dernière contient un corps phénolique, qui n'a pas été étudié. On filtre; le précipité est repris par l'acide chlorhydrique dilué et chaud, qui laisse un résidu noir et goudronneux.

La solution acide est de nouveau versée dans un excès de soude caustique. Le précipité ainsi obtenu est de couleur grise et constitue la nitroparatoluquinoléine déjà passablement pure. (Il est préférable de verser les solutions acides dans l'alcali en excès et non inversement; dans ce dernier cas, il se forme un produit goudronneux et difficile à purifier, parce que les substances phénoliques se séparent aussi.)

Pour purifier la nitrotoluquinoléine brute, on la recristallise dans l'alcool en présence de noir animal. Après deux cristallisations elle est pure. Au lieu de recristalliser dans l'alcool, on peut aussi purifier le produit en passant par le chromate. Le produit brut est dissous dans l'acide sulfurique dilué et chaud, on ajoute du bichromate de potasse et on fait bouillir pendant quelque temps. Ce traitement oxyde les impuretés, tandis qu'il n'altère pas le dérivé quinique, qui n'est guère oxydable. Après refroidissement, le chrome peu soluble est filtré, redissous dans l'eau bouillante, et

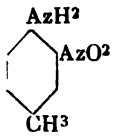
décomposé par un alcali. La base, recristallisée alors une fois dans l'alcool, est de suite pure. Le rendement est de 6gr,5 avec 10 grammes de nitrotoluidine.

La base, ainsi obtenue, est fusible à 116-117°, elle ne se distingue en rien de l'ananitroparatoluquinoléine.

	Théorie pour $C^9H^5Az(CH^3)(AzO^2)$.	Expérience.
Az.....	14.83	15.08

Avec ce produit, on a préparé l'*amidotoluquinoléine, son dérivé acétylique et l'oxytoluquinoléine.* Tous ces produits étaient absolument identiques avec ceux obtenus au moyen de l'ananitroparatoluquinoléine.

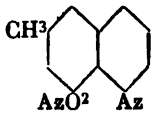
Orthonitroparatoluquinoléine.—Ce dérivé a été préparé d'après la méthode de M. Skraup, en partant de la nitrotoluidine fusible à 114°.



En employant la nitrobenzine, le rendement est très mauvais; avec l'acide picrique il est beaucoup meilleur. On chauffe au bain de sable : 20 grammes de nitroparatoluidine, 48 grammes de glycérine, 40 grammes d'acide sulfurique concentré, 4 grammes d'acide picrique.

Dès que la première réaction énergique commence, on cesse de chauffer. Quand elle est terminée, on chauffe au bain d'huile à 150-160° jusqu'à disparition de toute trace de base diazotable, ce qui généralement a lieu au bout de six heures environ. En employant de l'acide sulfurique à 100 0/0 la quinolisation est de beaucoup accélérée. Le produit brun-noir est dilué avec l'eau à environ 1 litre et le liquide ainsi obtenu versé dans un excès de soude caustique. Le précipité brun-foncé est filtré et lavé. On le dissout ensuite dans l'acide chaud, on filtre un peu de goudron noir, qui reste insoluble, et la solution acide est de nouveau introduite dans la soude en excès. Le précipité ainsi obtenu est recristallisé dans l'alcool en présence de noir animal; on peut aussi le purifier comme son isomère, c'est-à-dire au moyen du chromate. Le rendement est de 60 0/0 de la théorie.

L'orthonitroparatoluquinoléine



est très peu soluble dans l'eau froide; par refroidissement de sa solution chaude, elle se sépare sous forme de magnifiques aiguilles jaunâtres, qui sont facilement solubles dans les dissolvants ordinaires. Elle n'est pas volatile avec la vapeur d'eau. Ses sels cristallisent bien, l'eau les dissocie. Elle ne se combine pas avec l'iodure de méthyle.

	Théorie pour $C^9H^5Az(CH^3)(AzO^2)$.	Expérience.
C	63.83	64.31
H	4.25	4.36
Az	14.89	14.87

Orthoamidoparatoluquinoléine. — On a essayé différents réducteurs qui tous ont donné de mauvais résultats. Le fer en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique, ne mène pas au but voulu. L'étain et l'acide chlorhydrique fournissent l'amine à côté d'un dérivé chloré. On n'obtient de bons résultats qu'avec l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique ammoniacale. Le dérivé amidé est assez facilement volatil avec la vapeur d'eau, par conséquent il se purifie aisément; il n'est donc absolument pas nécessaire d'employer pour le préparer un dérivé nitré pur, mais on peut partir du produit brut. Ce dernier est délayé dans l'alcool, on ajoute un peu d'ammoniaque et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le dérivé nitré se dissout, et au bout de peu de temps la réaction est terminée. On verse dans l'acide chlorhydrique dilué ; on fait bouillir un peu pour chasser l'alcool et l'hydrogène sulfuré ; on filtre pour séparer du soufre, on rend alcalin et l'on distille à la vapeur d'eau.

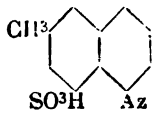
Par recristallisation et sublimation, on obtient de très fines aiguilles, fusibles à 62-64°. Aucun moyen de purification n'a donné un produit fondant plus nettement. L'amidotoluquinoléine est facilement soluble dans les dissolvants usuels; la solution aqueuse se prend par refroidissement en une masse blanche, composée d'aiguilles excessivement fines. La base se sublime déjà au bain-marie.

	Théorie pour $C^9H^5Az(CH^3)(AzH^2)$.	Expérience.
C	75.95	76.14
H	6.33	6.39
Az	17.75	17.99

Le chlorhydrate est difficilement soluble, il forme de belles aiguilles rouges.

Acétylorthoamidoparatoluquinoléine. — Le dérivé acétylique se forme facilement en dissolvant le dérivé amidé dans un peu d'acide acétique et ajoutant de l'anhydride acétique ; déjà à froid, la solution rouge se décolore. On verse dans l'eau et on précipite au moyen de l'ammoniaque. A la solution alcoolique chaude de ce produit, on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il se forme un trouble. Par refroidissement le dérivé acétylique se sépare sous forme de grandes feuilles fusibles à 91-92°. On peut le recristalliser dans l'eau bouillante. Avec les acides, il forme des sels incolores qui cristallisent bien.

Orthooxyparatoluquinoléine. — On obtient ce phénol en diazotant l'orthoamidoparatoluquinoléine, faisant bouillir la solution et distillant dans la vapeur d'eau. Le produit est immédiatement pur. Il est identique avec le dérivé obtenu par O. Fischer et Willemack (1) et Herzfeld (2) au moyen de l'acide toluquinoléinesulfonique

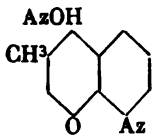


L'oxime, qui va être décrite, a été préparée avec le phénol des deux provenances. Pour la préparation de quantités plus grandes du phénol, le procédé au moyen de l'acide sulfonique est préférable.

Nitrosoorthooxyparatoluquinoléine (paratoluquinoléinequinone.-1.-4.-oxime). — Le mode de préparation est absolument le même que pour les oximes décrites ci-dessus. L'oxime forme des lamelles brunes, qui se décomposent à 200°, en noircissant; elle est très peu soluble dans les dissolvants usuels. Elle ne tire pas sur tissu mordancé. Nous n'avons pas réussi à la transformer en le dérivé nitré correspondant

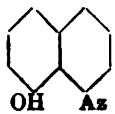
	Théorie pour $C^6H^4Az(CH^3)O(AzOH)$.	Expérience.
Az.....	14.86	14.7

Sa constitution doit être



(1) *D. ch. G.* t. 17, p. 441.
(2) *D. ch. G.* t. 17, p. 1552.

car si c'était une 1.2 (ortho) oxime, elle devrait tirer sur mordant. Même les dernières eaux-mères ne contiennent pas de produit tirant sur mordant; il ne se forme donc qu'une seule oxime dans ce cas, et non deux comme pour l'orthoxyquinoléine



	Théorie pour $C^6H^4Az(CH^3)[AzH.(COCH^3)]$.	Expérience.
C	72.0	72.27
H	6.0	6.16
Az	14.0	14.44

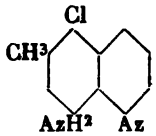
Orthoamidochloroparatoluquinoléine. — Il a déjà été mentionné que cette base se forme à côté de l'amidotoluquinoléine lorsqu'on réduit le dérivé nitré au moyen du sel d'étain et de l'acide chlorhydrique. La préparation et la séparation du produit s'effectuent de la manière suivante :

On dissout 18,8 grammes d'orthonitroparatoluquinoléine dans 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 300 centimètres cubes d'eau; on ajoute une solution de 36 grammes d'étain dans l'acide chlorhydrique. Déjà à froid il se forme un précipité jaunâtre, qui constitue sans doute le chlorostannite de la nitrotoluquinoléine. Après avoir chauffé quelque temps, la couleur du précipité passe au rouge-brique. On rend alcalin et l'on distille avec la vapeur d'eau. Le produit qui passe est un mélange d'amidotoluquinoléine et d'amidochlorotoluquinoléine. La première n'a pas pu être séparée à l'état de pureté, mais elle a pu être identifiée par transformation en l'oxyquinoléine correspondante. La purification du dérivé chloré réussit facilement en passant par le chlorhydrate très peu soluble. Après deux ou trois cristallisations, ce dernier est tout à fait pur. La base séparée de ce chlorhydrate cristallise bien dans l'alcool; on l'obtient facilement sous forme d'aiguilles jaune-paille, atteignant une longueur de 10 centimètres. La chloroamidotoluquinoléine est fusible à 129-130°; elle est très difficilement soluble dans l'eau, dans les autres dissolvants elle se dissout assez facilement. Ses sels monacides sont rouge-orangé, ils cristallisent très bien; l'eau les dissocie.

	Théorie pour $C^6H^4AzCl(CH^3)(AzH^2)$.	Expérience.
C	62.37	63.01
H	4.68	4.74
Az	14.55	15.04
Cl	18.38	18.65

La chloruration simultanée de l'amine lors de la réduction des dérivés nitrés, a déjà été observée très souvent; en général le chlore se place en para vis-à-vis du groupe amide. Il est probable que la même chose a lieu ici, vu que la chloroamidotoluquinoléine ne se combine pas avec les dérivés diazoïques, tandis que l'amidotoluquinoléine dans laquelle une position para est libre, se combine avec eux pour fournir des dérivés amidoazoïques.

La constitution de la base chlorée serait donc :

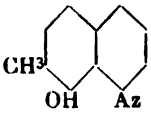


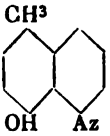
Acétylorthoamidochloroparatoluquinoléine. — S'obtient en dissolvant la base dans l'acide acétique et ajoutant de l'anhydride acétique. La couleur jaune disparaît de suite. On verse dans l'eau, on précipite par l'ammoniaque; le produit séparé est recristallisé dans l'eau ou dans l'alcool dilué, et forme alors de petites aiguilles blanches d'un éclat soyeux, fusibles à 136-137°.

	Théorie pour $C^9H^4AzCl(CH^3)[AzH.(COCH^3)]$.	Expérience.
C	61.44	61.36
H	4.69	4.74
Az	11.95	12.34
Cl	15.09	15.18

DEUXIÈME PARTIE. — *Sur les dérives hydroxyliques de la méta et de l'anatoluquinoléine.*

Dans le mémoire précédent il a été question de deux oxytoluquinoléines



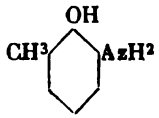


qui jusqu'ici n'avaient pas encore été décrites, et qui ont été préparées à propos des études sur la constitution de la nitroparatoluquinoléine.

Nous allons décrire ici leur préparation et quelques-uns de leurs dérivés.

Orthooxymétatoluquinoléine. — Ce corps fut préparé de la

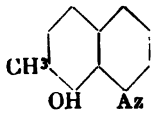
manière ordinaire, en partant de l'amidoorthocrésylol



Les proportions employées sont les suivantes : 10 grammes de chlorhydrate d'amidocrésylol, 20 grammes de glycérine, 20 grammes d'acide sulfurique concentré et 2 grammes d'acide picrique. Le produit de la réaction est dilué avec de l'eau, rendu alcalin au moyen de la soude caustique, puis fortement acidulé par l'acide acétique et finalement distillé à la vapeur d'eau. Le liquide fortement acétique qui passe, est recueilli aussi longtemps qu'il précipite encore avec l'ammoniaque. Le tout est alors précipité à l'ammoniaque, ce qui fournit une oxytoluquinoléine presque pure. Le rendement est d'environ 24 grammes avec 30 grammes de chlorhydrate d'amidocrésylol, ce qui fait à peu près 80 0/0 de la théorie.

Par recristallisation dans l'alcool dilué, on obtient des aiguilles incolores, longues de 1 à 2 centimètres, qui sont fusibles entre 72-74°. Nous n'avons pas réussi à obtenir un point de fusion plus net.

D'après son mode de formation, la formule de constitution de ce produit doit être



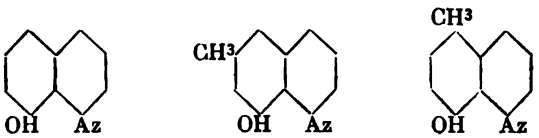
Cette oxytoluquinoléine est volatile avec la vapeur d'eau, elle est même entraînée de sa solution acétique. Elle distille sans décomposition et se sublime déjà à la température du bain-marie. Son odeur est analogue à celle de l'orthooxyquinoléine, à laquelle elle ressemble du reste beaucoup. Comme cette dernière, elle donne une coloration verte avec le chlorure ferrique.

	Théorie pour $C^9H^5Az(CH^3)(OH)$.	Expérience.
C	75.47	75.86
H	5.66	5.53
Az	8.80	8.46

Vu le point de fusion peu net de l'oxymétatoluquinoléine, nous la supposions souillée par un peu d'impuretés ; entre autres, nous y avons recherché le chlore. En chauffant la substance avec de

l'oxyde de cuivre dans la flamme du bec de Bunsen, nous avons, en effet, observé une coloration verte excessivement intense. Comme l'amidocrésylol avait été préparé par réduction du dérivé nitré, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il eût été possible qu'il se fût formé un peu de chloroamidocrésylol et, par conséquent, un peu de chloroxyquinoléine.

Pour empêcher la formation d'un dérivé de ce genre, nous avons préparé l'oxytoluquinoléine en partant d'un amidocrésylol préparé au moyen du nitrocrésylol et du sulfhydrate d'ammonium. L'oxytoluquinoléine obtenue montra de nouveau le point de fusion 72-74°. La présence de chlore était donc absolument exclue dans ce cas ; une détermination de chlore, d'après la méthode de Carius, a démontré l'absence de la moindre trace de cet halogène. La coloration verte qu'on obtient en brûlant cette oxytoluquinoléine dans la flamme en présence d'oxyde de cuivre, est donc caractéristique pour ce produit. Les trois autres orthooxyquinoléines :



qui, comme la précédente, tirent sur coton mordancé, se comportent absolument de même, lorsqu'on les chauffe dans la flamme avec de l'oxyde de cuivre, tandis que toutes les autres oxyquinoléines, mentionnées dans ce travail, ne montrent pas cette réaction.

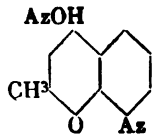
Il en résulte donc, que la coloration verte de la flamme en présence d'oxyde de cuivre, ne démontre pas toujours avec certitude la présence d'un halogène.

En chauffant les oxyquinoléines avec le sodium, traitant ensuite par l'acide nitrique dilué et ajoutant du nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc de cyanure d'argent. Il faut donc tenir compte de ce fait si dans un corps azoté on recherche l'halogène au moyen du sodium.

Paranitrosoorthooxymétatoluquinoléine (*métatoluquinoléine*-1.-4.-*quinonoxime*). — L'oxyquinoléine qui vient d'être décrite est dissoute dans peu d'acide acétique chaud, on dilue avec l'eau, on laisse refroidir et on ajoute la quantité théorique de nitrite de soude. Au bout de quelques minutes, il se forme un précipité jaune, qui est filtré après avoir laissé reposer le liquide environ deux heures. Comme il peut contenir un peu d'oxyquinoléine non attaquée, on le dissout dans la soude caustique, pour le repré-

cipiter par l'acide acétique; l'oxyquinoléine reste alors dans la solution.

Par recristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique moyennement dilué, l'oxime s'obtient sous forme d'aiguilles jaunes, qui se décomposent sans fondre vers 200°. Dans les dissolvants usuels, l'oxime est assez peu soluble; elle forme des sels solubles avec les acides et avec les bases. Elle ne tire pas sur coton mordancé. Sa constitution ne peut être exprimée que par la formule suivante :

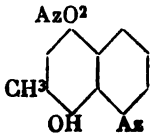


	Théorie pour $C^6H^4Az(CH^3)O(AzOH)$.	Expérience. I.	Expérience. II.
Az..... ..	14.86	14.87	14.94

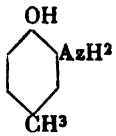
Ananitroorthooxymétatoluquinoléine. — S'obtient par oxydation de l'oxime en solution alcaline au moyen du ferricyanure de potassium dans les mêmes conditions que l'orthonitroanaoxyparatoluquinoléine. Le produit brut est dissous dans l'eau et précipité au moyen de l'acide acétique sous forme d'aiguilles jaunes, qui, recristallisées dans l'alcool, deviennent rouges. Ces aiguilles rouges deviennent jaunes, lorsqu'on les recristallise dans la benzine. Une seconde recristallisation des aiguilles jaunes fournit de nouveau des cristaux rouges. Le point de fusion est situé à 192-193°. Le dérivé nitré est très peu soluble dans l'eau; il forme des sels avec les acides et avec les alcalis. Contrairement à l'oxime, dont il dérive, il tire sur coton mordancé, en beau jaune-vert sur alumine, en brun sur fer.

	Théorie pour $C^6H^4Az(CH^3)(OH)(AzO^2)$.	Expérience.
Az.....	13.72	13.38

En se basant sur la constitution de l'oxime, celle du dérivé nitré doit être :



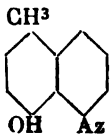
Orthooxyanaméthylquinoléine. — Ce produit s'obtient en partant de l'amidocrésylol



10 grammes de chlorhydrate d'amidoparacrésylol, 24 grammes de glycérine, 20 grammes d'acide sulfurique, 20 grammes d'acide picrique sont chauffés au bain de sable pendant trois à quatre heures. On dilue avec de l'eau, on rend alcalin, puis on sursature fortement avec l'acide acétique. En faisant passer un courant de vapeur d'eau, l'acétate de l'oxyquinoléine se volatilise. La solution jaune est neutralisée par l'ammoniaque. Le précipité blanc, recristallisé dans l'alcool dilué, forme de longues aiguilles blanches, fusibles à 122-124°. Le rendement est d'environ 65 0/0 du rendement théorique. Très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude. Soluble dans les alcalis et les acides en jaune. Distille sans décomposition et se sublime déjà au bain-marie. Dans ses réactions ce dérivé ressemble beaucoup à l'ortho-oxy-méta-toluquinoléine; elle a la même odeur que cette dernière. Sur mordant d'alumine elle teint en jaune.

	Théorie pour $C^9H^8Az(CH^3)(OH)$.	Expérience
C	75.47	76.05
H	5.66	5.27
Az	8.80	8.64

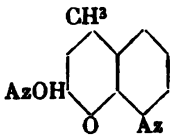
La constitution est déterminée par son mode de préparation, elle est :



Nitrosoorthooxyanaméthylquinoléine (*anaméthyle-1.2-quinoléinequinonoxime*). — La préparation et la purification de ce produit se font de la même manière que celle de ses isomères, auxquels elle ressemble du reste beaucoup. Elle s'en distingue, cependant, par la propriété de tirer sur mordant (vert sur fer).

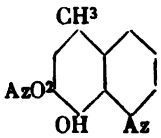
	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)O(AzOH)$.	Expérience.
Az	14.86	15.44

Sa constitution ne peut s'exprimer que par la formule



Orthooxymétanitroanaméthylquinoléine. — Se forme par oxydation de l'oxime en solution alcaline au moyen du ferricyanure de potassium (voir plus haut). Cristallisée dans l'alcool, elle se présente sous forme de longues aiguilles jaunes, très fines, qui sont fusibles à 205-206°. Elle est peu soluble dans l'eau.

Sa formule de constitution est :



	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)(OH)(AzO^2)$.	Expérience.
Az.....	13.72	13.85

Elle tire en beau jaune sur mordant d'alumine, en brun sur mordant de fer.

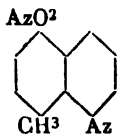
TROISIÈME PARTIE. — *Sur les dérivés nitrés, amidés, hydroxyliques et azoïques de l'orthotoluquinoléine.*

Nitration de l'orthotoluquinoléine (*ananitroorthotoluquinoléine*).— La nitration de l'ortho-toluquinoléine s'effectue très facilement. On dissout 143 grammes d'ortholuquinoléine dans 572 grammes d'acide sulfurique concentré, et l'on ajoute un mélange de 100 grammes d'acide nitrique (d = 1,39) et de 200 grammes d'acide sulfurique. Il n'est pas nécessaire de refroidir; on termine la réaction en chauffant au bain-marie. On verse dans beaucoup d'eau, on sursature au carbonate de soude. Le précipité jaune clair est recristallisé dans l'alcool. Le rendement est presque théorique. La nitrotoluquinoléine forme des aiguilles jaune-clair, fusibles à 93°. Elle est presque insoluble dans l'eau froide; dans l'eau bouillante elle se dissout un peu plus que l'ananitroparatoluquinoléine; avec la vapeur d'eau elle est aussi un peu plus volatile que cette dernière. Dans les dissolvants usuels elle est facilement soluble, ses sels cristallisent bien, ils sont dissociés par l'eau. Elle ne se combine pas avec l'iodure de méthyle.

En le chauffant avec de la potasse alcoolique, ce produit se comporte comme le paranitrotoluène ; il se forme d'abord un liquide violacé qui passe rapidement au rouge-fuchsine. A l'air le beau rouge se change en brun sale. Probablement il se forme un produit analogue à l'azoxystilbène de Klinger. Cette réaction est excessivement sensible. Une solution alcoolique, contenant 0,00001 gramme de substance par centimètre cube, devient d'abord jaune, puis verdâtre et finalement rouge-fuchsine, lorsqu'on la chauffe avec la potasse alcoolique.

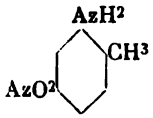
La synthèse de la nitroorthotoluquinoléine avec la nitrotoluidine fusible à 107° démontre que le groupe nitro occupe la position ana.

La constitution du produit est donc la suivante :



	Théorie pour $C^9H^8Az(CH^3)(AzO^2)$.	Expérience.
C	63.83	63.9
H	4.25	4.3
Az	14.89	14.92

Pour préparer la quinoléine au moyen de la nitrotoluidine



fusible à 107° on chauffe 20 grammes de cette base avec 48 grammes de glycérine, 40 grammes d'acide sulfurique et 2 grammes d'acide picrique. La purification s'effectue de la même manière que pour les nitrotoluquinoléines isomères. Le produit obtenu est fusible à 93° : sous tous les rapports il est identique avec celui obtenu par nitration.

	Calculé.	Trouvé.
Az	14.89	15.14

Anaamidoorthotoluquinoléine. — L'amine s'obtient, avec un excellent rendement, au moyen du dérivé nitré, par réduction avec le fer et l'acide acétique. Si au lieu de l'acide acétique on emploie l'acide chlorhydrique, il se forme aussi le dérivé amidé, mais à

côté il se produit les dérivés azoxy et azoïques, qui seront décrits plus loin.

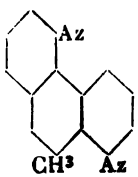
On emploie 30 grammes de nitrotoluquinoléine, 40 à 50 grammes d'acide acétique cristallisable, 1 litre d'eau et 24 grammes de limaille de fer. On chauffe pendant trois à quatre heures au réfrigérant à reflux, on sursature à l'ammoniaque et on extrait à l'eau bouillante. Les cristaux séparés sont recristallisés dans l'eau ou l'alcool dilué. Longues aiguilles jaunâtres fusibles à 143°. Le monochlorhydrate forme de grands et beaux cristaux bien développés; le dichlorhydrate est jaune. Ce dérivé ressemble à s'y méprendre à son isomère qui dérive de la paratoluquinoléine.

	Théorie pour $C^9H^5Az(CH^3)(AzH^2)$.	Expérience.
C	75.95	76.3
H	6.33	6.7
Az	17.72	18.0

L'amidoorthotoluquinoléine donne une méthylphénanthroline, en la soumettant à la réaction de M. Skraup, tandis qu'un dérivé de ce genre n'a pu être obtenu avec l'amidoparatoluquinoléine.

On chauffe 10 grammes de dérivé amidé avec 24 grammes de glycérine, 20 grammes d'acide sulfurique et 2 grammes d'acide picrique, pendant environ trois heures; au bout de ce temps, l'amidotoluquinoléine a disparu. En versant ensuite dans l'eau et rendant alcalin au moyen de la soude caustique, il se sépare un goudron noir. Ce goudron est extrait plusieurs fois à la benzine, la solution benzénique a été agitée avec l'acide sulfurique dilué, jusqu'à ce que tout le produit basique eût passé dans la solution acide. La solution sulfurique a été précipitée par le bichromate de potasse, et le chromate séparé, recristallisé dans l'eau bouillante. La base a été mise en liberté du chromate au moyen de l'ammoniaque, puis recristallisée deux fois dans la ligroïne.

On obtient de petits cristaux blancs, fusibles à 95-96°. Le picrate est fusible à 252-253°. D'après toutes ses propriétés, le corps en question doit être la méthylphénanthroline



Il a été comparé avec la méthylphénanthroline, préparée suivant les indications de MM. Skraup et Fischer, avec la toluylènediamine, et sous tous les rapports il a été trouvé identique avec ce dernier produit.

Acétylanaamidoorthotoluquinoléine. — L'amido-toluquinoléine s'acétyle facilement par un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique. Une fois la couleur rouge disparue, on verse dans l'eau, on précipite par l'ammoniaque. Le produit est recristallisé dans l'alcool et finalement dans l'eau. Petites aiguilles d'un éclat soyeux, fusibles à 187°. Forme des sels incolores. Est facilement saponifiée par les acides bouillants.

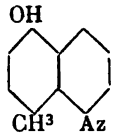
	Théorie pour $C^9H^6Az(CH^3)(AzHCOCH^3)$.	Expérience.
C	72.0	71.6
H	6.0	6.24
Az	14.0	14.06

Anaoxy-orthotoluquinoléine. — La préparation du phénol au moyen du dérivé amidé ne réussit pas dans ce cas aussi facilement que d'habitude.

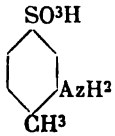
On dissout 15gr,8 d'amine dans 3-400 centimètres cubes d'eau et 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (d=1,19); à la solution bien refroidie on ajoute 100 centimètres cubes d'une solution normale de nitrite de soude, ce qui fait disparaître la couleur rouge. On chauffe ensuite jusqu'à ce que tout dégagement d'azote ait cessé. La solution brune est additionnée d'acétate de soude. Le précipité brun-rouge ainsi formé est extrait par la soude caustique diluée; il reste un résidu noir et goudronneux. On précipite la solution au moyen de l'acide acétique; ce second précipité est purifié encore une fois de la même façon. Le produit est maintenant assez pur pour pouvoir servir à la préparation du dérivé nitrosé, mais il ne cristallise pas encore. Pour le purifier complètement on le transforme en chlorhydrate qu'on recristallise une ou deux fois dans l'acide chlorhydrique. Le phénol, séparé de ce chlorhydrate au moyen de l'acétate de soude, est blanc et cristallin; de l'alcool il se sépare en petites aiguilles. Chauffé rapidement il fond à 262-263°. En chauffant lentement, il noircit vers 240° et ne montre pas de point de fusion net.

	Théorie pour $C^9H^6Az(CH^3)(OH)$.	Expérience.
Az	8.81	8.96

Sa formule de constitution est :



Cette oxytoluquinoléine doit donc être identique avec celle préparée par Herzfeld (1) et les Farbverke Hoechst (2) en transformant l'acide orthotoluidinesulfonique en quinoléine, et fondant ensuite avec un alcali :



Herzfeld trouve le point de fusion situé à 245-248°, Hoechst à 238°. Cette différence ne provient sans doute que de la manière de chauffer lors de la détermination du point de fusion. Pour nous en convaincre, nous avons préparé le produit de Herzfeld ; en le chauffant rapidement, nous avons aussi trouvé son point de fusion à 262-263°.

L'oxyquinoléine se combine avec le chlorure de diazobenzine en donnant un dérivé oxyazoïque qui cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges, fusibles à 138-139°. Dans l'eau il est insoluble. Contrairement à ce qui a lieu pour les dérivés orthooxyazoïques de la série benzénique et naphtalique, ce produit se dissout dans les alcalis aqueux.

Nitrosoanaoxyorthotoluquinoléine. (*Orthotoluquinoléine - 4.3-quinonoxime*). — On dissout une molécule d'oxytoluquinoléine dans l'acide acétique cristallisable, on ajoute de l'eau, et après avoir refroidi avec de la glace, on y introduit une molécule de nitrite de soude. Après une heure environ on filtre le précipité jaune, on le dissout dans la soude caustique diluée, et on le précipité par l'acide acétique. Une ou deux cristallisations dans l'alcool ou l'acide acétique dilué d'un peu d'eau suffisent pour avoir un produit pur. L'oxime est en feuilles jaune-brun se décomposant au-dessus de 200° sans fondre.

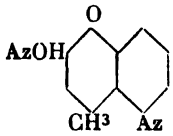
Elle est soluble dans les dissolvants usuels ; dans l'eau elle se

(1) Herzfeld, *Berichte*, t. 17, p. 905 et 1550.

(2) Farbwerke Hoechst, brevet allemand n° 29123 du 9 juin 1883. — Friedlænder ; *Fortschritte der Theerfarbenfabrication*, p. 181.

dissout un peu en lui communiquant une coloration jaune. En sa qualité d'orthooxime, elle forme des laques insolubles avec les métaux lourds et elle tire sur la fibre mordancée (vert sur fer).

Sa formule de constitution est :



	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)(AzOH)O$.	Expérience.
C	63.83	63.41
H	4.25	4.26
Az	14.89	14.76

Paranitroanaoxyorthotoluquinoléine. — Se forme par oxydation de l'oxime en solution alcaline au moyen du ferricyanure de potassium; dans l'alcool elle cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 181-182°. A l'encontre de l'oxime dont elle dérive, elle ne tire pas sur la fibre mordancée.

	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)(OH)(AzO^2)$.	Expériences.
Az	12.72	13.59

Anaazoorthotoluquinoléine. — En essayant une fois de réduire l'ananitroorthotoluquinoléine avec le fer et l'acide chlorhydrique, le liquide se colora en rouge, absolument comme en présence d'acide acétique, mais bientôt il se sépara des aiguilles rouges constituant le chlorhydrate d'une base qui diffère de l'amidotoluquinoléine; cette dernière resta dans les eaux-mères sous forme de chlorhydrate. Le rendement en cette nouvelle substance fut excessivement faible. Le nouveau produit étant insoluble dans l'acide chlorhydrique, doit se séparer d'une solution fortement acide et se soustraire à une réduction plus avancée; on pouvait donc s'attendre à un meilleur résultat en se plaçant dans ces conditions.

Un essai fait dans ce sens a justifié nos prévisions, et, en opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu un assez bon résultat. 12 grammes de nitroorthotoluquinoléine sont dissous dans 100 centimètres cubes d'eau et 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré; en agitant fréquemment, on ajoute 10 grammes de limaille de fer par petites portions. La séparation du chlorhydrate rouge commence bientôt. Après quelques heures on filtre; le produit brut ainsi obtenu pèse environ 4 grammes. Ce

précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau et bouillant. Par refroidissement le chlorhydrate se sépare à l'état plus pur ; dans les eaux-mères, il reste encore un autre corps qui sera décrit plus loin. Pour éliminer complètement ce dernier corps, il faut répéter plusieurs fois la recristallisation dans l'acide chlorhydrique. Cette opération n'occasionne pas de grandes pertes, vu le peu de solubilité du chlorhydrate rouge dans l'acide chlorhydrique froid. Pour séparer la base du chlorhydrate, on traite celui-ci par l'eau chaude, ce qui le dissocie déjà en grande partie ; on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute de l'ammoniaque. (A froid la base se sépare à l'état gélatineux et ne filtre que très difficilement.) Le précipité est recristallisé dans l'acide acétique cristallisable et s'en sépare sous forme d'aiguilles orangées fusibles à 260°. Le nouveau corps est absolument insoluble dans l'eau bouillante, très difficilement soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme bouillant. Il est assez facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable, difficilement dans ce dissolvant à froid. Le chlorhydrate rouge se distingue par sa grande tendance à cristalliser. Dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré et froid, il est presque insoluble ; à l'ébullition il s'y dissout assez facilement.

L'analyse du nouveau produit concorde avec la formule de l'azotoluquinoléine

	Théorie pour $C^9H^8Az(CH^3)Az=AzC^9H^8Az(CH^3)$.	Expérience. I.	Expérience. II.
C.....	76.92	76.91	77.13
H.....	5.13	5.26	5.28
Az.....	17.95	18.34	»

En réduisant l'azotoluquinoléine en solution chlorhydrique avec le sel d'étain, rendant alcalin au moyen de l'ammoniaque et reprenant ensuite à l'eau bouillante, celle-ci extrait son produit qui peut facilement être identifié avec l'amidotoluquinoléine. L'hydroxyde d'étain qui reste insoluble contient encore un autre produit jaunâtre, insoluble dans l'eau, formant des sels rouges ; il n'a pas encore été étudié. Il est possible qu'il constitue l'hydrazotoluquinoléine. Le même produit paraît se former en réduisant l'azo au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque alcoolique.

Azoxy-orthotoluquinoléine. — L'azotoluquinoléine n'est pas l'unique produit se formant à côté de l'amine, lors de la réduction de la nitroquinoléine avec le fer et l'acide chlorhydrique. L'azotoluquinoléine brute contient encore un autre produit, qui, lors de la recristallisation dans l'acide chlorhydrique, reste dans les eaux-

mères, et que l'ammoniaque en sépare à côté d'un peu d'azotoluquinoléine. L'alcool bouillant, dans lequel il est assez facilement soluble, peut être employé pour le séparer de l'azotoluquinoléine. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré. De l'alcool il se sépare sous forme d'une masse gélatineuse jaune, qui se compose de très fines aiguilles. Le point de fusion est situé à 201°. En opérant ainsi on n'a obtenu que très peu de ce produit. Il a été mentionné plus haut que 12 grammes de nitro-toluquinoléine ne fournissent que 4 grammes d'azotoluquinoléine brute ; les eaux-mères ont été précipitées par l'ammoniaque et l'amidotoluquinoléine a été extraite par l'eau bouillante. Le nouveau corps jaune étant insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, il fallait s'attendre à ce qu'une partie restât avec les résidus de fer. En effet, ces résidus d'oxyde de fer abandonnent à l'alcool une certaine quantité du produit en question, mais dans un état passablement impur. Les propriétés et l'analyse de ce corps semblaient indiquer qu'on avait affaire à un dérivé moins réduit que l'azotoluquinoléine, tel que l'azoxytoluquinoléine. Nous avons essayé par conséquent d'obtenir ce produit en employant moins de réducteur, et dans les conditions suivantes, nous avons obtenu un assez bon résultat.

12 grammes de nitroorthotoluquinoléine sont dissous dans 400 centimètres cubes d'eau et 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ; en agitant fortement on ajoute de la limaille de fer. Bientôt il se sépare un corps cristallin rouge. De temps en temps on prélève un petit échantillon du liquide, qu'on chauffe avec la soude ou potasse alcoolique ; aussi longtemps qu'il se forme encore une coloration rouge-fuchsine, provenant de l'action de l'alcali sur le dérivé nitré, on continue à agiter. Dès que cette réaction ne se produit plus, on décante le liquide rouge de l'excès de fer inattaqué et on dilue à un litre environ. A ce moment il a été consommé 6 grammes de fer, tandis que la formation du dérivé amidé en exigerait 8 grammes.

La solution, diluée avec l'eau, laisse déposer un précipité gélatineux jaune-orangé, qui est formé par dissociation partielle du chlorhydrate. On le filtre et l'on additionne la solution d'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité, jaune d'abord, commence à se colorer en vert par l'hydroxyde ferreux qu ise sépare. A ce moment on rajoute un peu d'acide pour redissoudre le fer, on filtre et on extrait le précipité par l'eau chaude pour enlever l'amidotoluquinoléine. La partie insoluble dans l'eau est mélangée avec le précipité formé par dilution de la solution primitive. Ces précipités

réunis sont extraits par de l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau.

Par refroidissement il se sépare du chlorhydrate d'azotoluquinoléine pas complètement pur. On filtre, la solution est chauffée à l'ébullition et précipitée par un alcali. La couleur brune provient d'un peu de fer, on filtre, on lave et on extrait par l'alcool bouillant. Le produit, séparé par refroidissement, est encore recristallisé une ou deux fois dans l'alcool ; son point de fusion est alors situé à 201°. L'analyse donne des chiffres qui concordent bien avec la formule de l'azoxytoluquinoléine

	Théorie pour $C^6H^4Az(CH^3)Az-AzC^6H^4Az(CH^3)$. O	Expérience.
C	73.17	73.08
H	4.84	5.01
Az	17.07	17.24

Les propriétés de l'azoxytoluquinoléine sont déjà mentionnées en partie plus haut. Dans l'acide acétique, l'alcool et les autres dissolvants usuels, elle est plus facilement soluble que le dérivé azoïque. Ses sels sont dissociés par l'eau. Dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré, le chlorhydrate est peu soluble, il est assez facilement soluble dans l'acide plus dilué ; par refroidissement d'une telle solution préparée à chaud, il se sépare sous forme d'un magma jaune-citron, se composant d'aiguilles excessivement fines. En laissant ces aiguilles en contact avec les eaux-mères, elles se transforment au bout de quelques semaines en aiguilles assez épaisses ayant une couleur un peu plus foncée.

L'action de l'acide sulfurique concentré sur ce corps nous a donné des résultats qui semblent démontrer que c'est bien un dérivé azoxy, et que la formule de constitution que nous lui avons assignée en nous basant sur les résultats de l'analyse est exacte.

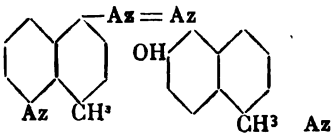
Wallach et Belli (1) ont obtenu de l'oxy-azobenzine en chauffant l'azoxybenzine avec l'acide sulfurique concentré ; notre corps paraît fournir un dérivé oxyazoïque analogue.

En dissolvant 1 partie de l'azoxy dans 10 parties d'acide sulfurique concentré et chauffant ensuite à 110-115° pendant quelques heures, la solution orangé-jaune passe au rouge-violet. On verse dans l'eau et on neutralise par la soude. Il se sépare un précipité brun, insoluble dans les alcalis aqueux, soluble en rouge dans l'al-

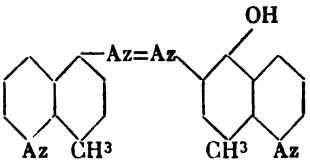
(1) *D. ch. G.* t. **13**, p. 525.

cali alcoolique; ce produit constitue sans aucun doute le dérivé oxy-azoïque correspondant.

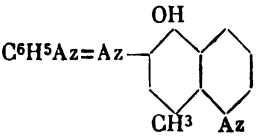
Son insolubilité dans les alcalis aqueux s'explique probablement par le fait qu'il est un dérivé orthooxyazoïque



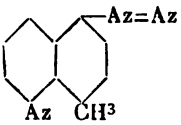
car la combinaison suivante :



que nous avons préparée avec l'amidotoluquinoléine diazotée et l'oxytoluquinoléine ne se dissout pas non plus dans les alcalis aqueux. Il est à remarquer toutefois que l'oxy-azo



obtenu par l'action du chlorure de diazobenzine sur l'oxytoluquinoléine se dissout dans les alcalis. L'insolubilité du produit en question provient peut-être de ce que le radical



est fortement basique et neutralise les propriétés acides de l'hydroxyle phénolique.

Les dérivés décrits ci-dessus sont les premiers azo et azoxy simples de la série quinoléique, et sont dignes peut-être à ce point de vue de quelque intérêt.

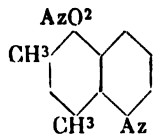
Quatrième partie. — *Sur les dérivés nitrés, amidés et hydroxyliques de la métaxyloquinoléine.*

Ananitrométaxyloquinoléine. — La nitration de la métaxyloquinoléine s'effectue très facilement dans les conditions suivantes.

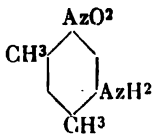
On dissout 50 grammes de xyloquinoléine dans 200 grammes d'acide sulfurique concentré; on ajoute 23 centimètres cubes d'acide nitrique (d = 1,39) mélangés avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, en évitant une élévation de température trop considérable; on termine la réaction en chauffant pendant environ une heure au bain-marie. On verse dans beaucoup d'eau et on sépare la nitroxyloquinoléine de la solution acide au moyen du carbonate de soude. Le produit brut, qui est cristallisé et d'une couleur jaune clair, est déjà presque pur, le rendement est théorique. Par recristallisation, le point de fusion ne change plus. Dans l'alcool on obtient de longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 107-108°. La nitroxyloquinoléine se dissout facilement dans les dissolvants usuels, très difficilement dans l'eau chaude, presque pas dans l'eau froide, elle ne se volatilise que très difficilement avec la vapeur d'eau. Ses sels cristallisent bien, ils sont dissociés par l'eau. Elle ne se combine pas à l'iodure de méthyle.

	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)^2(AzO^2)$.	Expérience.
C	65.34	65.49
H	4.95	5.24
Az	13.85	14.06

Le groupe nitro occupe la position ana



ce qui est prouvé par le fait que la même nitroxyloquinoléine se forme en soumettant la nitroxylidine fusible à 125°



à la réaction de M. Skraup.

Dans ce but, on chauffe au bain de sable 20 grammes de nitrométaxylidine, 48 grammes de glycérine, 40 grammes d'acide sulfurique et 4 grammes d'acide picrique, jusqu'à ce que toute la base primaire ait disparu. On traite le produit de la réaction omme il a été décrit ci-dessus pour les nitrotoluidines. La base

qu'on obtient ainsi est fusible à 107-108°, elle est absolument identique avec celle obtenue par nitration directe de la xyloquinoléine.

	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)^2AzO^2$.	Expérience.
Az	13.86	13.92

Le dérivé amidé et acétyl-amidé furent préparés aussi; ils sont identiques avec les produits préparés avec la base obtenue par nitration.

Quoique la nitrométaxyloquinoléine contienne un groupe méthyle en para vis-à-vis du groupe nitro — absolument comme l'ananitro-orthotoluquinoléine — elle ne donne cependant pas la réaction caractéristique de cette dernière quand on la chauffe avec la potasse alcoolique.

Ana-amidométaxyloquinoléine. —La réduction de la nitroxyloquinoléine s'effectue facilement avec le fer et l'acide acétique, ou bien avec le sel d'étain et l'acide chlorhydrique.

Dans le premier cas, le mieux est de rendre alcalin et d'extraire le dérivé amidé par l'eau bouillante; dans le second cas, il est avantageux de précipiter l'étain au moyen de l'hydrogène sulfuré. Quoique préparée au moyen d'un dérivé nitré absolument pur, l'amine obtenue montre un point de fusion peu net, situé vers 90°. Un point de fusion constant à 91° ne fut obtenu que par transformation du dérivé amidé brut en acétylamidoxyloquinoléine, purification de cette dernière, saponification et recristallisation de l'amine mise en liberté, dans l'alcool dilué. Elle forme de longues aiguilles jaunâtres, difficilement solubles dans l'eau chaude, très peu dans l'eau froide, assez facilement dans les dissolvants ordinaires. Les sels monacides sont rouges, les biacides incolores.

	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)^2(AzH^2)$.	Expérience.
C	76.74	76.23
H	6.98	7.00
Az	16.28	16.36

Acétylana-amidoxyloquinoléine. — On dissout le dérivé amidé dans un peu d'acide acétique cristallisable, et l'on ajoute de l'anhydride acétique jusqu'à disparition de la couleur rouge. On verse dans l'eau, et on neutralise par l'ammoniaque. Le précipité est recristallisé dans l'eau bouillante. Fines aiguilles blanches, fusibles à 201°, très difficilement solubles dans l'eau froide, plus facilement

dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool. Elle forme des sels incolores avec les acides.

	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)^2(AzHCOCH^3)$.	Expérience.
C	72.89	72.65
H	6.54	6.9
Az	13.08	13.36

Anaoxymétaxyloquinoléine. — Le dérivé amidé est dissous dans de l'acide chlorhydrique, puis additionné de la quantité théorique de nitrite de soude. La solution est chauffée jusqu'à cessation de tout dégagement d'azote; de brun foncé qu'elle était d'abord, elle redevient jaune clair. On l'évapore fortement, puis on l'additionne d'acide chlorhydrique concentré; par refroidissement, le chlorhydrate du phénol se sépare sous forme d'aiguilles jaunes.

Ce sel est dissous dans peu d'eau et reprécipité ensuite par l'acide chlorhydrique concentré; on le redissout dans l'eau et on en sépare la base au moyen de l'ammoniaque. Par recristallisation dans le chloroforme, dans lequel il est peu soluble, ce phénol s'obtient sous forme de tablettes blanches, fusibles à 197-198°. Très difficilement soluble dans l'eau froide, il s'y dissout un peu mieux à chaud; il est facilement soluble dans l'alcool, difficilement dans la benzine et le chloroforme. Il se sublime sans décomposition en petites aiguilles fines. Il forme des sels avec les acides et les alcalis. Le chlorhydrate est en aiguilles jaunes, très difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

	Théorie pour $C^9H^4Az(CH^3)^2(OH)$.	Expérience.
C	76.3	76.61
H	6.36	6.03
Az	8.09	8.39

(Mulhouse, École de chimie.)

N° 28. — Sur l'addition de l'acide sulfurique au vin; par M. A. VILLIERS.

M. le Ministre de la justice a adressé dernièrement aux procureurs généraux, une circulaire concernant l'addition d'acide sulfurique au vin. Cette circulaire était accompagnée d'une note dont voici le texte :

« Il n'existe pas de quantités appréciables d'acide sulfurique dans les vins naturels. Quand on en rencontre, cela est dû à l'addition de plâtre ou d'acide sulfurique libre. Il est facile à constater

dans un vin, surtout lorsque le dosage à l'état de sulfate de baryte accuse 5 ou 6 grammes de sulfate de potasse par litre, si l'acide ainsi dosé provient ou du plâtrage ou de l'acide libre.

« Si, en effet, on a employé le plâtre, l'acidité totale du vin n'a pas été modifiée, tandis que l'addition d'acide sulfurique libre l'aura augmentée dans une forte proportion. Le titre acidimétrique donnera donc une indication utile.

« Mais il y a un autre procédé plus certain. Lorsque l'acide sulfurique est ajouté en proportion notable et telle que le dosage accuse une proportion de 5 à 6 grammes de sulfate de potasse dans le vin, pour que tout l'acide sulfurique ajouté se trouve saturé, il y aura alors du bisulfate de potasse et même de l'acide sulfurique libre. Or le bisulfate et l'acide sulfurique libre ont la propriété de se dissoudre dans l'alcool fort, alors que les sulfates neutres y sont insolubles. En évaporant le vin à un petit volume, soit au vingtième, et en ajoutant un volume d'alcool fort (95°) égal au volume primitif du vin employé, on aura dans la dissolution alcoolique une grande quantité d'acide sulfurique si le vin contient des bisulfates ou de l'acide sulfurique libre. On n'en aura pas au contraire si le vin ne contient que des sulfates neutres.

« En chassant l'alcool par évaporation, reprenant par un peu d'eau distillée qu'on additionnera de quelques gouttes d'acide azotique et de chlorure de baryum, on aura dans le premier cas un précipité très abondant ; dans le second cas, on n'aura aucun précipité.

« Cette méthode peut servir à rechercher dans le vin la présence de l'acide sulfurique ajouté en nature et à le distinguer de celui qui serait introduit par le plâtrage. En effet, le plâtrage produit dans le vin du sulfate neutre avec des traces seulement de bisulfate, tandis que l'acide sulfurique en nature donnera de grandes quantités de bisulfate accompagné d'acide sulfurique libre, et la réaction indiquée plus haut établira, entre ces deux modes de traitement du vin, des différences extrêmement frappantes. »

(Extrait du *Journal d'agriculture pratique*, 1891, n° 2, 8 janvier).

La première partie de cette note contient une erreur que l'on commet trop souvent, erreur relative aux effets du plâtrage. On oublie que le plâtre n'est pas ajouté au vin fermenté, mais au moût, qui renferme une quantité de crème de tartre beaucoup plus grande que celle qui peut rester en dissolution après fermentation. Il en résulte que le vin plâtré, à moins que le plâtrage ne soit excessif, contient autant de crème de tartre qu'un vin naturel et ren-

ferme en outre les produits solubles résultant de l'action du sulfate de chaux sur la crème de tartre du moût.

Ces produits seraient d'après Chancel du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique.

$$2C^8H^5KO^{12} + S^2O^8Ca^2 = C^8H^4Ca^2O^{12} + S^2O^8K^2 + C^8H^6O^{12},$$

d'après Bussy et Buignet du bisulfate de potasse.

$$C^8H^5KO^{12} + S^2O^8Ca^2 = C^8H^4Ca^2O^{12} + S^2O^8KH.$$

Ce sont là les seules réactions possibles, et elles paraissent se produire toutes deux, la première, il est vrai, dans une proportion beaucoup plus grande que la seconde.

Quoi qu'il en soit, d'après l'une ou l'autre de ces réactions, le plâtrage a pour effet d'introduire dans le vin, à l'état soluble, une quantité de potasse plus considérable que celle qui devrait y être centenue, et d'augmenter le poids des matières extractives. Le plâtrage a aussi pour effet, de même qu'une addition directe d'un acide minéral, d'augmenter l'acidité du vin plâtré.

Mais nous n'insisterons pas davantage sur ce point.

Quant au second procédé indiqué pour reconnaître l'addition de l'acide sulfurique au vin, il est absolument inexact. Si nous considérons en effet un vin simplement plâtré, nous avons vu que l'addition du plâtre ne peut que déterminer, soit l'introduction de bisulfate de potasse dans le vin, et, dans ce cas, le procédé est évidemment inapplicable, soit l'introduction de sulfate neutre et d'acide tartrique; mais ces derniers corps ne peuvent exister en présence l'un de l'autre que dans une solution étendue. Si l'on concentre, et si surtout on ajoute de l'alcool, il se formera de la crème de tartre et du bisulfate de potasse; le procédé est donc aussi inapplicable dans la deuxième hypothèse que dans la première. Pour s'en convaincre on n'a qu'à verser une solution d'acide tartrique dans une solution de sulfate neutre de potasse; même avec des dilutions assez considérables et sans addition d'alcool, on voit se produire un précipité de crême de tartre. Ce déplacement partiel de l'acide sulfurique par l'acide tartrique, dans les conditions où la crême de tartre peut se précipiter, est du reste un fait connu de tous.

N° 29. — De la composition du biphosphate de chaux commercial sous ses diverses formes et de la préparation du biphosphate de chaux cristallisé; par M. G. POINTET.

On rencontre dans le commerce le biphosphate de chaux sous deux formes : la forme mielleuse, qui est de beaucoup la plus cou-

rante, et la forme cristallisée. A chacune de ces formes correspond une composition distincte qu'il me paraît utile de signaler à l'attention générale, en raison de l'importance du rôle que joue en thérapeutique le biphosphate de chaux.

Je constaterai d'abord que l'on ne trouve en aucune de ces deux variétés commerciales de biphosphate de chaux un produit répondant exactement à la formule $CaH^4(PO^4)^2$ assignée à ce composé, abstraction faite de l'eau de cristallisation.

Considérons, en effet, la relation existant entre CaO et P^2O^5 dans le phosphate acide de chaux représenté par la formule ci-dessus, et comparons la relation à celle qui existe entre les mêmes composés dans le biphosphate mielleux et le biphosphate cristallisé. Au biphosphate théorique correspond une proportion de CaO de 39.4 0/0 de P^2O^5, tandis que cette portion de CaO se réduit à 32 0/0 en moyenne dans le cas du produit cristallisé, et à beaucoup moins encore dans le cas du produit mielleux.

Le biphosphate offre à l'état mielleux une composition variable suivant que l'attaque des os calcinés qui servent généralement à sa préparation s'est plus ou moins accomplie; mais alors même qu'elle s'accomplit dans les meilleures conditions, le produit n'en demeure pas moins chargé d'un excès assez considérable d'acide phosphorique libre dont l'existence est le résultat de l'action qu'exerce sur le biphosphate de chaux l'acide sulfurique dont se trouve inévitablement souillée la solution brute du phosphate. C'est au cours de la concentration de cette solution que se manifeste cette action qui, en déterminant la séparation à l'état de sulfate de chaux d'une partie de la chaux du biphosphate, provoque nécessairement la mise en liberté d'une quantité équivalente d'acide phosphorique.

Le biphosphate cristallisé, représenté par une teneur moyenne en P^2O^5 de 50 0/0 et en CaO de 16 0/0, offre sur le produit mielleux l'avantage d'une composition plus constante et plus voisine de la constitution théorique du phosphate acide de chaux; la raison en est simple, on ne l'obtient cristallisé qu'à la condition d'en réduire la teneur en acide phosphorique libre dans la mesure voulue, et en tout cas à une proportion sensiblement inférieure à celle qui existe en règle générale dans le produit mielleux. Celui-ci, en effet, ne fournit, par évaporation lente de sa solution aqueuse, qu'un dépôt boueux, tandis que, soumis préalablement à une forte compression et dépouillé par là de la majeure partie de l'acide phosphorique qu'il renferme en excès, il se prête fort bien à la cristallisation.

J'ai également réussi à préparer le phosphate acide de chaux à l'état cristallisé par un moyen très pratique, ne nécessitant pas, comme dans le cas précédent, le concours d'un filtre-presse. Ce moyen consiste simplement à renforcer en chaux la dissolution du biphosphate mielleux en faisant agir à froid sur cette dissolution du phosphate de chaux bibasique ; l'évaporation à une très douce chaleur de la liqueur qui en résulte fournit de très belles cristallisations de phosphate acide de chaux.

La solubilité du phosphate de chaux bibasique dans les dissolutions de biphosphate de chaux commercial varie évidemment suivant leur excédent plus ou moins considérable d'acide phosphorique ; toujours est-il que l'on peut, avec l'aide du phosphate bibasique, en en favorisant la dissolution par un contact suffisamment prolongé et de fréquentes agitations, donner aux dissolutions du biphosphate une composition telle que la chaux et l'acide phosphorique s'y trouvent associés dans le rapport de 39.4 CaO 0/0 P^2O^5, qui correspond à la formule $CaH^4(PO^4)^2$. Mais comme un léger excès d'acide phosphorique est indispensable, quel que soit le mode de production sous forme cristallisée du composé qui nous occupe, pour assurer à ce composé la solubilité voulue, il importe de régler en conséquence l'intervention du phosphate de chaux bibasique quand il s'agit de soumettre à la cristallisation la dissolution du biphosphate.

Considéré au point de vue de ses applications thérapeutiques, le biphosphate de chaux est incontestablement plus digne d'intérêt que les multiples préparations que l'on rencontre dans le commerce sous l'appellation de chlorhydrophosphate de chaux et de lactophosphate de chaux ; ce sont là des préparations constituées par des mélanges de phosphate acide de chaux avec des quantités extrêmement variables et souvent très exagérées de chlorure de calcium ou de lactate de chaux, et qui de plus renferment toujours de l'acide chlorhydrique ou de l'acide lactique en liberté. Elles n'en jouissent pas moins d'une très grande vogue ; mais leur valeur la justifie-t-elle ? C'est aux médecins qu'il appartient de se prononcer à cet égard en se pénétrant de leur composition.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Dispositifs pour les distillations fractionnées dans le vide; H. WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3292). — *Joints tenant le vide.* — Soient deux tubes de verre à réunir, l'un entrant dans l'autre : l'auteur évase légèrement le rebord du tube qui reçoit l'autre et place dans la rainure un de ces anneaux de caoutchouc en forme de tore qu'on trouve dans le commerce. L'anneau s'applique fortement dans son logement par l'effet du vide, le joint tient parfaitement le vide, et lorsqu'on fait rentrer l'air, il est très facile de défaire le joint si on le juge convenable.

Soupapes pour les trompes à eau. — Il arrive parfois qu'une trompe cesse tout à coup de fonctionner; alors l'eau se répand dans les tuyaux et peut même aller remplir les appareils où l'on fait le vide. Pour éviter cet accident, l'auteur intercale au voisinage de la trompe une soupape qui permet la sortie des gaz contenus dans les appareils, mais s'oppose éventuellement à toute entrée de l'eau dans ceux-ci. On trouvera dans le mémoire original la description et la figure de deux modèles de soupapes; voici comment est construit l'un de ces modèles. Le tube venant de l'appareil est soufflé en boule à son extrémité, cette boule est percée d'un petit trou. La boule est revêtue d'un ballon de caoutchouc mince s'appliquant exactement sur elle et percé lui aussi d'un petit trou; les deux orifices ne sont pas superposés, mais placés au voisinage l'un de l'autre. Enfin, le système constitué par la boule de verre avec son enveloppe de caoutchouc s'applique contre les bords d'un tube à entonnoir qui se rend à la trompe. On conçoit qu'un tel appareil permette au vide de se faire, mais qu'aussitôt que de l'eau arrive de la trompe, le caoutchouc lui barre la route et les deux parties (boule et entonnoir) se disjoignent.

Récipients pour les distillations fractionnées dans le vide. — Les tubes à essai servant de récipients sont rangés autour d'une étagère circulaire installée dans une cloche sur platine rodée, comme celle d'un dessiccateur.

La cloche est tubulée à son sommet, et c'est par là qu'arrive le liquide qui distille. Du récipient, il tombe dans une allonge que prolonge un tube recourbé qui le conduit dans un des récipients partiels.

De l'extérieur, on peut, sans ouvrir la cloche, faire tourner ce tube autour de l'axe de celle-ci, de façon à pouvoir passer d'un récipient à l'autre. Le mouvement de rotation est assuré par deux joints à anneaux de caoutchouc. Voir la figure dans le mémoire original. L. B.

Réactions à haute température et à haute pression; **W. HEMPEL** (*D. ch. G.*, **23**, p. 3388). — On sait les difficultés qu'on éprouve à chauffer une substance sous de fortes pressions et à de hautes températures. L'auteur résout le problème en plaçant la matière à chauffer autour d'une baguette de charbon que traverse un fort courant électrique, le tout étant enfermé dans un autoclave dont les parois ne s'échauffent pas notablement.

L'appareil (dessiné en coupe dans le mémoire original) consiste dans une bombe d'acier ayant la forme d'un cylindre allongé, fermant par un couvercle à vis, muni d'un robinet à vis permettant d'introduire un gaz sous telle pression qu'on veut. La cavité reçoit un étui cylindrique en porcelaine fermé à ses deux extrémités par deux bouchons de charbon de cornue, lesquels maintiennent dans l'axe de l'étui une baguette de charbon. Le bouchon inférieur repose sur le fond de la bombe, tandis que le supérieur, lorsque le couvercle est vissé, touche une tige métallique qui traverse un trou percé dans le couvercle, mais est soigneusement isolé de celui-ci par un mastic, qui assure en même temps la fermeture complète. Pour faire une expérience, après avoir chargé l'appareil, on met la paroi de l'autoclave en communication avec un des pôles d'une source d'électricité, tandis que l'autre électrode communique avec la tige qui passe à travers le couvercle.

Ceci posé, l'auteur décrit des expériences faites à l'aide de cet appareil; elles font suite à celles qui ont été publiées antérieurement sur le même sujet (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1455).

Formation directe des cyanures par l'union du carbone et de l'azote. — On sait que ces deux métalloïdes s'unissent en présence des bases pour donner un cyanure. L'auteur a cherché si la pression favorise la réaction. Pour cela, on plaçait dans l'étui de porcelaine de l'appareil précédent un mélange intime et préalablement calciné de charbon de bois avec de la baryte hydratée cristallisée ou avec du carbonate de potassium, puis on foulait dans l'appareil

de l'azote sous diverses pressions, et on faisait passer pendant quinze minutes un courant d'environ 22 volts et 50 ampères. L'opération terminée, on ouvrait l'appareil, on lessivait à l'eau et on dosait l'acide cyanhydrique à l'état de bleu de Prusse; dans le cas du carbonate potassique, on trouvait en général la baguette de charbon partiellement ou complètement dissoute par ce sel en fusion. En présence de la baryte, il s'engendre seize fois plus de HCAz, toutes choses égales d'ailleurs, au sein de l'azote comprimé à 60 atmosphères qu'au sein de l'azote à la pression ordinaire. Le carbonate de potassium agit encore plus énergiquement, et, avec lui, l'influence de la pression est encore plus marquée, mais l'usure du charbon que nous avons signalée empêche de suivre la loi du phénomène.

Formation de l'azoture de bore sous de fortes pressions.— On sait que si l'on calcine, en présence de l'azote, un mélange de charbon et d'anhydride borique, on obtient de l'azoture de bore, dont la présence se reconnaît à ce que la masse, calcinée dans un courant de vapeur d'eau, dégage de l'ammoniaque.

Pour étudier l'influence de la pression sur la marche du phénomène, l'auteur a chauffé au sein de l'azote sous pressions diverses, comme il a été dit plus haut, le produit de la calcination d'un mélange de 2 parties de charbon de bois avec 3 parties d'acide borique cristallisé. Après quinze minutes de passage du courant, on laissait refroidir, on ouvrait l'appareil, et, calcinant la masse dans un courant de vapeur d'eau, on dosait l'ammoniaque engendrée, ce qui mesurait l'azoture de bore. On trouve que la proportion de ce corps est à peu près doublée lorsqu'on opère dans l'azote à 66 atmosphères au lieu d'opérer sous la pression ordinaire. L. B.

Réduction catalytique du groupe sulfonique; **O. LOEW** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3125). — L'auteur a récemment montré qu'en présence du glucose et de la mousse de platine, les nitrates sont réduits à l'état d'ammoniaque; il aurait voulu de même réduire les sulfates à l'état de sulfure dans des conditions analogues. On aurait ainsi imité ce qui se passe dans l'organisme des végétaux qui s'assimilent le soufre des sulfates afin de le faire concourir à la formation des substances albuminoïdes, tandis que l'oxygène des sulfates se fixe sur d'autres substances organiques

L'auteur n'a pas réussi à réduire les sulfates par la mousse de platine, mais l'expérience réussit avec l'oxyméthylsulfonate de sodium (aldéhyde formique et bisulfite de sodium) $CH^2OH.SO^3Na$). On chauffe au bain-marie 5 grammes de ce sel avec 100 grammes

d'eau et 10 grammes de carbonate de sodium cristallisé, puis on ajoute 16 grammes de mousse de platine. Au bout de quelques heures, on sent une odeur d'ail (due peut-être à de trisulfométhylène), et on trouve que la liqueur refroidie donne les réactions des sulfures alcalins. Si l'on répète l'expérience en présence d'un grand excès de noir de platine, on sent une odeur d'œufs pourris (due peut-être à du sulfhydrate de méthyle). Si, d'autre part, on opère en supprimant la mousse de platine, on n'obtient que de l'aldéhyde formique et du formose. L. B.

Sur la réduction des composés oxygénés au moyen du sodium; M. ROSENFELD (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3147). — Lorsqu'on triture du sodium avec une substance pulvérulente, ce métal se réduit lui-même en poudre très fine et lorsque le mélange est devenu suffisamment intime, il peut arriver que la substance mêlée au sodium réagisse spontanément avec celui-ci. Ainsi, les oxydes de zinc, de plomb, de fer sont ramenés à l'état métallique; le plâtre est pour la plus grande partie réduit à l'état de sulfure de calcium.

Il en est de même avec les substances organiques oxygénées : en général, lorsque le mélange est suffisamment intime, on voit la masse s'enflammer spontanément en laissant un résidu charbonneux. C'est ce qui a lieu avec les acides salicylique, pyrogallique, gallique, le tannin, l'inuline et l'amidon. Avec l'acide tartrique, l'inflammation n'a lieu que lorsque le mélange est extrêmement intime. Avec d'autres substances, la déflagration ne prend naissance qu'en présence d'une trace d'humidité; c'est ce qui se présente pour le sucre de canne, le sucre de lait et surtout la mannite. Dans l'air sec, on n'a pas de réaction, mais la masse déflagre tout à coup, si on l'expose à l'air humide ou si on la touche avec un agitateur humecté d'une goutte d'eau. Il se fait un dépôt de charbon poreux en même temps que le sodium passe à l'état d'oxyde ou de carbonate. Mais lorsque la substance organique renferme tout son oxygène à l'état de CO^2H, la réaction qui peut être très vive, consiste simplement dans la substitution du sodium à l'hydrogène sans destruction de la molécule; il n'y a donc pas dépôt de charbon. C'est ainsi que le sodium transforme en sels sodiques, les acides benzoïque, oxalique, palmitique, stéarique.

Quant aux substances azotées dont l'azote n'est pas uni directement à l'oxygène, elles ne déflagrent pas par simple trituration avec du sodium; mais si l'on touche la masse avec une baguette humide, elle s'enflamme en laissant un résidu charbonneux. Ceci

a lieu avec la leucine, le glycocolle, la rosaniline, la toluidine, l'albumine, la brucine, la strychnine, la morphine, la quinine. Le charbon produit renferme en général du cyanure de sodium, sauf dans le cas des alcaloïdes.

Avec la quinine, le charbon produit foisonne tellement qu'on peut faire avec le mélange quinine et sodium de magnifiques *serpents de Pharaon*. Avec l'acide urique, on obtient un charbon qui renferme du cyanate et du cyanure de sodium. Quant à la saccharine (de Fahlberg), elle s'enflamme directement lorsqu'on la broye avec du sodium; le charbon produit renferme de l'hyposulfite et du cyanure de sodium. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Préparation du chrome par le chlorure chromico-potassique et le magnésium; E. GLATZEL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3127). — L'auteur passe d'abord en revue les nombreux procédés proposés par divers auteurs pour la préparation du chrome : il décrit ensuite le suivant, qui ne diffère de celui de M. Zettrow (*Pogg. Ann.*, t. **143**, p. 477), que par la substitution du magnésium au zinc.

On dissout 100 grammes de dichromate de potassium dans le moins d'eau possible, on ajoute 400 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1.124, puis petit à petit 100 centimètres cubes d'alcool à 80°; il se fait du chlorure chromico-potassique $2KCl.Cr^2Cl^6$. On ajoute à la solution 160 grammes de chlorure de potassium, on filtre la liqueur et on évapore à sec, puis on dessèche complètement la masse. Celle-ci est pulvérisée et mélangée intimement avec 50 grammes de limaille de magnésium. Le tout est placé dans un creuset de Hesse, muni de son couvercle et chauffé une demi-heure au rouge dans un fourneau à vent. On laisse refroidir, on casse le creuset, on rejette les parties superficielles du culot, qui renferment des scories gris-verdâtre et des parcelles d'oxyde chromique, puis on épuise le culot par l'eau qui enlève les chlorures de potassium et de magnésium. Il reste une poudre qu'on épuise ensuite par un excès d'acide azotique très étendu et bouillant, ce qui dissout l'excès de magnésium et la magnésie. On lave ensuite à l'eau par décantations répétées, et fina-

lement on sèche le produit au bain-marie. Il restait environ 27 grammes de chrome.

Le métal ainsi préparé est une poudre gris clair ressemblant à de l'ardoise pulvérisée; au microscope, on aperçoit qu'il se présente en très petits cristaux à éclat métallique argentin. Porphyrisé dans le mortier d'agate, il laisse sur celui-ci des traînées métalliques semblables à celles que laisserait du plomb. Sa densité à 16° est de 6,728 environ. Il n'est pas magnétique. Il est infusible dans un four à vent capable de fondre 1 kilogramme de fonte ou de cuivre; mais on réussit à le fondre sous le borax, dans une forge Deville chauffée au charbon de cornue; la cassure du culot offre alors un éclat argentin. Le métal était pour ainsi dire chimiquement pur (99,55 0/0 de chrome), exempt de silicium ainsi que de magnésium, entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène et formation d'une liqueur verte.

L. B.

Sur les tungstovanadates; J. ROTHENBACH (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3050). — L'auteur est parti du sel de sodium obtenu par M. Rosenheim (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **251**, p. 197; *Thèse*, Berlin, 1888; *Bull.*, 3e s., t. **8**, p. 85), en ajoutant de l'acide vanadique hydraté à une solution bouillante de paratungstate de sodium. En même temps que le sel orangé, vanadate-paratungstate (sel de Rosenheim), il se fait, comme l'a vu celui-ci, un autre sel double cristallisé en octaèdres rouge foncé, dérivant du métatungstate de sodium (1). Les analyses faites par l'auteur conduisent à la formule :

$$3(Na^2O.4TuO^3), Na^2O.3V^2O^5 + 38H^2O.$$

Ce sel a été purifié par cristallisation dans l'eau; il a fourni un certain nombre de sels correspondants par double décomposition avec des solutions salines.

Sels d'ammonium. — Si l'on évapore dans le dessiccateur une solution renfermant molécules égales de sel de Rosenheim et d'azotate d'ammonium, on voit se déposer d'abord de petits cristaux octaédriques ou cubiques brun-rouge d'un sel double dérivant de l'acide métatungstique; on n'a pu s'en procurer assez pour l'analyser. Ensuite cristallisent de gros octaèdres orangés renfermant de l'acide tungstique précipitable par les acides minéraux, puis

(1) Comparez avec le récent mémoire de M. Friedheim (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1505; *Bull.*, 3e série, t. **5**, p. 24). (*N. de la R.*)

enfin du nitrate de sodium. Le sel orangé répond le mieux à la formule :

$$5[5(AzH^4)^2O.12TuO^3],2[3(AzH^4)^2O.7V^2O^5]+58H^2O.$$

Sels de baryum. — En mélangeant des solutions concentrées de sel de Rosenheim et de chlorure de baryum, on obtient un précipité orangé amorphe, qui, lorsqu'on le lave, vire au jaune et finit par se décolorer complètement. Ce corps n'est qu'un mélange de paratungstate de baryum peu soluble avec des vanadates plus solubles.

Si les deux sels réagissants sont mélangés à l'état de solutions étendues et qu'on évapore la liqueur dans le dessiccateur, on voit se former des dépôts amorphes, blancs, jaunes ou orangés, puis de petits cristaux orangé clair, très peu solubles du sel

$$3(5BaO.12TuO^3),2(2BaO.5V^2O^5)+94H^2O.$$

Les eaux-mères laissent déposer encore de très petits cristaux jaune clair, d'apparence cubique, formés de chlorure de sodium, souillés de baryte, acides vanadique et tungstique.

Sels de strontium. — On obtient de même le sel

$$3(5SrO.12TuO^3),2(2SrO.5V^2O^5)+122H^2O,$$

et d'autres produits mal définis et non déterminés.

Sels de calcium. — En mélangeant des solutions de sel de Rosenheim et d'azotate de calcium en proportions équivalentes, on obtient des masses cristallines lamellaires, de couleur orangé clair, mélangées d'autres cristaux en fer de lance. Ces sels renferment de l'acide tungstique précipitable par les acides. Ensuite il cristallise du nitrate de sodium.

Sels de magnésium. — Par l'évaporation à froid d'une solution renfermant molécules égales de sel de Rosenheim et de sulfate de magnésium, on obtient d'abord des aiguilles incolores renfermant des sulfates de sodium et de magnésium, puis des cristaux prismatiques orangé clair du sel

$$5Na^2O.12TuO^3,MgO.Na^2O.3V^2O^5+42H^2O.$$

Plus tard, il se dépose de petites tables rhomboïdales très brillantes, de même nuance, constituées par un autre vanadate-paratungstate.

Sels d'aluminium. — L'évaporation d'une solution renfermant des proportions équivalentes de sel d'aluminium et de sel de Rosenheim ne fournit qu'une masse molle et glutineuse. Mais si la

solution très étendue est portée à l'ébullition, il se fait un précipité orangé. La liqueur filtrée étant concentrée au bain-marie, on a une liqueur rouge, qui dépose au bout de quelque temps des cubes grenat foncé, puis de l'alun de soude sali par le sel précédent.

L'auteur attribue au sel grenat une formule assez complexe :

$$3(9Na^2O.Al^2O^3.48TuO^3),4(Al^2O^3.9V^2O^5) + 504H^2O.$$

Si l'on regarde Al^2O^3 comme équivalent de $3Na^2O$, cette formule rentre dans le type de vanadatemétatungstate décrit en commençant.

Sels de cuivre. — Par l'action du sulfate de cuivre sur le sel de Rosenheim, on n'obtient pas de produits déterminables.

Analyse des tungstovanadates. — Le dosage de l'eau se fait par calcination des sels dans une atmosphère non réductrice.

Pour séparer les bases métalliques d'avec les acides vanadique et tungstique, on suit le procédé Berzélius-Gibbs. La solution est acidulée à froid par quelques gouttes d'acide azotique, puis additionnée d'azotate mercureux et d'oxyde mercurique : on laisse digérer à froid pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps, puis on filtre. La liqueur filtrée renferme la totalité des bases, tandis que le précipité, lavé et calciné, fournit les anhydrides vanadique et tungstique.

Il reste à savoir la proportion relative de ces deux anhydrides : on s'est servi du procédé Holverscheit (*Thèse*, Berlin, 1890). La solution aqueuse du sel est portée à l'ébullition dans une petite fiole avec de l'acide phosphorique, de l'acide chlorhydrique et du bromure de potassium; on recueille le brome dégagé et on le titre par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium; ce brome mesure l'acide vanadique. On peut encore, suivant les indications de Gibbs et Rosenheim, après avoir acidulé par les acides sulfurique et phosphorique, ajouter un excès d'acide sulfureux, puis chasser l'excès de ce dernier, et titrer par le permanganate, ce qui donne l'acide vanadique, car l'acide tungstique ne subit aucune réduction, contrairement à ce que semble dire M. Rosenheim

L. B.

Sur les prétendus oxysulfures cuivreux; T. KLICHE [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 374-415]. — Voici les conclusions de ce long mémoire :

Lorsqu'on traite à chaud le sulfure cuivrique par une solution

ammoniacale d'oxyde de cuivre, on n'observe pas une combinaison de l'oxyde avec le sulfure, mais bien un enlèvement de soufre à ce sulfure.

Le sulfure cuivrique est ainsi transformé partiellement ou en totalité en sulfure cuivreux, et cette transformation est d'autant plus complète qu'on opère à une température plus élevée et avec une solution plus concentrée d'oxyde de cuivre. Le sulfure cuivreux une fois formé n'est plus attaqué.

Le soufre enlevé au sulfure cuivrique s'oxyde aux dépens de la solution cuprico-ammoniacale; il passe à l'état d'acide sulfurique et l'oxyde cuivrique est ramené à l'état d'oxyde cuivreux.

On peut remplacer la solution alcaline d'oxyde cuivrique par des solutions neutres ou même acides : le sens général du phénomène reste le même, mais alors la solution cuivrique, ne pouvant céder d'oxygène, n'agit qu'en transportant l'oxygène de l'air.

Les produits de l'action de la solution d'oxyde cuivrique sur le sulfure cuivrique sont constitués par des combinaisons ou par des mélanges de sulfures cuivreux et cuivrique.

L'acide sulfurique concentré, en réagissant sur le cuivre métallique, donne, outre l'acide sulfureux et le sulfate cuivrique, non pas de l'oxysulfure cuivreux, mais bien du sulfure cuivreux; lorsque le cuivre métallique a entièrement disparu, le sulfure cuivreux passe à l'état de sulfure cuivrique. Ce dernier est à son tour décomposé avec mise en liberté de soufre. Ce soufre ainsi produit est insoluble dans le sulfure de carbone et est susceptible de s'unir à chaud au sulfure cuivreux pour régénérer le sulfure cuivrique.

Il résulte de ce qui précède que les composés décrits sous le nom d'oxysulfures cuivreux ne répondent nullement à la composition qui leur a été attribuée. AD. F.

Action de l'acide sulfhydrique sur quelques sels métalliques ammoniacaux; E.-F. SMITH et **H.-F. KELLER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3373). — Si l'on fait passer de l'acide sulfhydrique sur du chlorure de palladium ammoniacal à l'état sec, on n'observe à froid aucune réaction; vers 70-80°, la masse commence à noircir, et si l'on chauffe plus fort, il se volatilise du sel ammoniac, en même temps qu'il reste un résidu attaquable seulement par l'eau régale, qui est du sulfure palladeux PdS.

Les choses se passent à peu près de même avec les chlorures purpuréo- et lutéocobaltique, avec le sulfate roséocobaltique; seulement on observe un commencement de réaction dès la température ordinaire. A 70-80°, l'attaque est déjà très vive. Il se volati-

lise du chlorure et du bisulfure d'ammonium. Finalement, il reste une masse compacte et cristalline de sulfure cobaltique Co^2S^3.

Avec le chlorure purpuréochromique, la réaction ne commence qu'à la température où l'acide sulfhydrique commence à se dissocier. Il se fait un corps d'un noir velouté, qui est du sulfure chromique Cr^2S^3; ce sulfure, chauffé plus fort dans l'hydrogène, perd du soufre, mais la réaction ne va pas jusqu'à donner du sulfure chromeux. L. B.

Sur la décomposition des roches et la formation de la terre arable; A. MÜNTZ (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1370). — En outre des actions chimiques et mécaniques dues aux agents atmosphériques, on doit attribuer une certaine part aux microorganismes dans la désagrégation incessante des roches qui aboutit finalement à la formation de la terre arable.

Les faits de corrosion dus aux racines des végétaux supérieurs sont bien connus; mais les organismes microscopiques produisent une action pareille, mais beaucoup plus subtile, leur petitesse leur permettant de s'introduire dans les interstices les plus fins.

Sur les sommets les plus élevés, dans des points où ne sauraient se développer que les êtres pouvant puiser leurs aliments dans l'atmosphère, l'auteur a trouvé entre autres le ferment nitrique qui, comme il l'a prouvé déjà (*Ann. de chimie et de physique* (6), t. **11**), peut vivre uniquement aux dépens des éléments de l'atmosphère. Il se forme ainsi de la matière organique de l'humus, qui apparaît dès le premier moment de l'effritement.

Ces organismes ne fonctionnent plus au-dessous d'une certaine température, leur action est limitée à la période d'été; mais pendant la saison froide, leur vie est simplement suspendue, puisqu'on les a rencontrés, prêts à reprendre leur activité sous les glaces perpétuelles des glaciers.

A plus forte raison, cette action de microorganismes se fera-t-elle sentir plus fortement encore dans les conditions ordinaires des niveaux inférieurs.

Cette action, d'ailleurs, ne se borne pas à la surface et s'étend dans la profondeur de la masse rocheuse. C'est le cas des roches *pourries* dont le Faulhorn (pic pourri) est un exemple frappant. Le ferment nitrique l'a envahi dans toute sa masse.

P. A.

Sur la décomposition des engrais organiques dans le sol; A. MÜNTZ (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1206). — De nombreuses expériences faites sur des terres de différentes

natures, il résulte que l'azote des matières organiques est transformé par des micro-organismes en azote ammoniacal, que cette transformation préparatoire est utile, sinon indispensable à la nitrification ultérieure. Lorsque le ferment nitrique est présent, comme c'est le cas des terres arables proprement dites, il oxyde, à mesure qu'elle se forme, l'ammoniaque, dont une accumulation se produit seulement dans les sols où la nitrification est entravée. P. A.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide sulfureux sur les combinaisons nitrosées; M. SCHMIDT [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 156].— L'acétoxime (diméthylcarboxime) $(CH^3)^2C=AzOH$, traitée par une solution aqueuse d'acide sulfureux, se transforme en acétone; il se produit en même temps de l'acide amidosulfureux.

L'α-nitroso-β-naphtol et le β-nitroso-α-naphtol, traités en solution alcoolique par le gaz sulfureux, ou mieux soumis à l'action successive du bisulfite de sodium et de l'acide chlorhydrique, sont convertis en acides amido-naphtol sulfoniques.

L'acide dérivé de l'α-nitroso-β-naphtol cristallise en aiguilles incolores, qui rougissent rapidement à l'air; il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, soluble dans l'acétate et dans le bisulfite de sodium.

L'acide dérivé du β-nitroso-α-naphtol forme des aiguilles groupées en étoiles renfermant 1,5 molécules d'eau. Ses propriétés sont analogues à celles de son isomère. AD. F.

Sur l'isomérie des aldoximes; E. BECKMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1680-1692). — *α-Aldoxime benzylique.* — Le meilleur procédé de préparation consiste à ajouter peu à peu du chlorhydrate d'hydroxylamine à un mélange d'aldéhyde benzylique avec un excès d'une lessive de soude à 20-25 0/0; la réaction s'accomplit d'elle-même avec dégagement de chaleur; lorsque l'odeur de l'aldéhyde a disparu, on etend la masse d'eau, on lave la solution à l'éther, et on précipite par l'acide carbonique. Ce procédé de préparation fournit uniquement l'aldoxime α; c'est une huile épaisse complètement incolore, qui donne avec une solution

alcoolique d'éthylate de sodium un précipité volumineux, d'où on peut la régénérer par l'action de l'eau et de l'acide carbonique.

β-*Aldoxime benzylique.* — Ce composé prend naissance par l'action d'un mélange froid d'acide sulfurique et d'eau sur l'aldoxime α, mais les rendements sont mauvais ; le meilleur procédé de préparation consiste à transformer l'aldoxime α en chlorhydrate, par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution éthérée de l'oxime, à mettre ce chlorhydrate en suspension dans de l'éther et à agiter avec une solution concentrée de carbonate de sodium : l'évaporation de l'éther à froid fournit la β-aldoxime avec un rendement presque théorique. Ce corps forme des lamelles incolores, déliquescentes, appartenant au système orthorhombique. Abandonnée à elle-même, l'aldoxime β se transforme du jour au lendemain en son isomère α, lorsqu'elle n'est pas parfaitement pure : cette transformation est favorisée par des traces d'acide chlorhydrique aqueux; l'alcool le provoque à froid et l'éther à l'ébullition; le benzène, au contraire, même à l'ébullition, est sans action sur le composé β, et si ce dernier a été soigneusement purifié à l'aide de ce réactif, on peut le conserver sans altération pendant plusieurs mois.

Les deux aldoximes α et β, chauffées avec une dissolution de gaz chlorhydrique dans un mélange d'acide et d'anhydride (20 0/0) acétiques, se transforment en benzamide, puis en benzonitrile.

Si l'on sature par le gaz chlorhydrique une dissolution d'aldoxime α (1 p.) dans de l'acide acétique (5 p.) contenant 7 0/0 d'anhydride, on le convertit immédiatement en chlorhydrate de β-aldoxime, qui reste en dissolution; la base β peut être précipitée par l'action de la soude; si on abandonne la dissolution à elle-même pendant deux jours, la β-aldoxime a disparu pour faire place à la benzamide. Si, au lieu d'un mélange d'acide et d'anhydride acétiques, on emplcie l'acide acétique seul, la transformation en benzamide n'est produite qu'au bout de quatre jours, et l'on n'observe pas dans ce cas la production de benzonitrile.

Il semble donc que le dérivé β est un produit intermédiaire de la transformation de l'aldoxime α en amide; par suite on peut admettre les deux formules de structure

$$C^6H^5\text{-}CH{=}AzOH \quad \text{et} \quad C^6H^5\text{-}\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH}\text{-}AzH$$

Aldoxime α. Aldoxime β.

α-*Aldoxime anisique.* — Ce composé prend naissance lorsqu'on traite une solution d'aldéhyde anisique dans l'alcool faible, par un

mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de sodium ou de soude caustique ; il forme des lamelles lozangiques, fusibles à 61-62°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, peu solubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole ; il se dissout dans la potasse aqueuse et en est précipité sans altération par l'acide carbonique.

L'*éther benzylique* $C^{15}H^{15}AzO^2$ peut être préparé, soit en traitant la combinaison sodique par le chlorure de benzyle à froid, soit en faisant agir l'aldéhyde anisique sur une solution alcoolique d'α-benzylhydroxylamine en présence de bicarbonate de sodium ; il cristallise en lamelles lozangiques, incolores, brillantes, fusibles à 46°,5. Le gaz chlorhydrique est sans action sur une solution éthérée de cet éther.

β-*Aldoxime anisique.* — Le gaz chlorhydrique précipite d'une solution éthérée ou benzénique de l'α-aldoxime un chlorhydrate cristallin, $C^6H^4(OCH^3)(AzOH)HCl$, fusible avec décomposition à 131°. Ce sel, traité par le carbonate de sodium, dans les conditions indiquées plus haut pour l'aldoxime benzylique, fournit la β-aldoxime anisique $C^8H^9AzO^2$, en aiguilles fusibles à 130-130°,5. Ce composé peut être chauffé à 100° avec de l'alcool sans subir d'altération; mais à 150°, il se convertit en son isomère α; l'ébullition avec de l'éther provoque cette transformation en quelques minutes.

L'*éther benzylique* $C^{15}H^{15}AzO^2$ peut être préparé, soit par l'action du chlorure de benzyle sur un mélange d'éthylate de sodium, d'alcool et d'aldoxime β, soit par l'action de l'aldéhyde anisique sur la benzylhydroxylamine ; il cristallise en lamelles incolores, quadrangulaires, fusibles à 106-107° ; l'acide iodhydrique bouillant est sans action sur cet éther ; la distillation avec de la potasse le décompose avec formation de benzylamine.

Cet éther benzylique fournit un chlorhydrate $C^{15}H^{15}AzO^2.HCl$, poudre cristalline, fusible avec décomposition à 167-168°, d'où l'on peut régénérer l'éther de la β-aldoxime.

Si l'on traite l'α-aldoxime anisique par une dissolution de gaz chlorhydrique dans un mélange d'acide et d'anhydride (7 0/0) acétiques, on obtient, rapidement à chaud, lentement à froid, du nitrile anisique. Si l'on opère avec de l'acide acétique exempt d'anhydride, c'est l'amide anisique qui prend naissance dans cette réaction ; mais ici encore la formation de l'amide est précédée de la transformation de l'aldoxime α en son isomère β. Le dérivé β apparaît donc ici encore comme un produit intermédiaire de la transformation de l'aldoxime α en amide ; par suite, on devra

admettre, pour les aldoximes anisiques, des formules analogues à celles qu'on a données plus haut pour les aldoximes benzyliques.

AD. F.

Sur les combinaisons qui renferment le groupe $C^2Az^2O^2$; **A.-F. HOLLEMAN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2998). — L'auteur s'est occupé de la réaction du chlorure de benzoyle sur le fulminate de mercure. Avec 10 grammes de métal, on prépare du fulminate suivant les indications de M. Lobry de Bruyn (*Ibid*, t. **19**, p. 1370; *Bull.*, 2e s., t. **46**, p. 216); le sel est lavé à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther, et débarrassé de ce liquide par essorage à la trompe. Ce traitement l'ayant séché et en même temps bien refroidi, on l'introduit dans un petit matras, on ajoute 12 grammes de chlorure de benzoyle, et on laisse la fiole mal bouchée pendant quelques jours dans un endroit bien frais. Il ne faut, au début, ni secouer la préparation, ni la laisser s'échauffer vers 20-30°; s'il en était ainsi, il y aurait une réaction violente avec dégagement de fumées blanches très irritantes, et il resterait une masse onctueuse rouge, d'où l'on ne peut isoler rien de net. Supposons donc que la température soit restée assez basse; au bout de cinq à sept jours, le fulminate est remplacé par une masse blanc-grisâtre assez dure. On ajoute de l'eau, ce qui détermine une effervescence d'anhydride carbonique, qui cesse au bout de quelques heures. On filtre et on lave à l'eau froide le produit restant sur le filtre; on dissout ainsi du chlorure mercurique. Si l'on épuise ensuite par l'eau bouillante, on trouve que celle-ci se charge d'un produit azoté, exempt de mercure, de couleur blanche, fusible à 107°; ce produit n'a pu encore être l'objet d'une étude plus complète.

La masse blanc-grisâtre restant sur le filtre est presque entièrement soluble à chaud dans l'acide acétique cristallisable et se dépose par refroidissement en magnifiques aiguilles. Après quelques cristallisations le produit est incolore, parfaitement exempt de chlore et de mercure. Il fond à 197°, est très peu soluble dans l'eau, même bouillante, un peu plus soluble dans l'alcool ou l'éther. L'analyse répond à la formule $C^{15}H^{12}Az^2O^3$, qui s'accorde bien, du reste, avec les déterminations cryoscopiques faites dans l'acide acétique et dans le phénol.

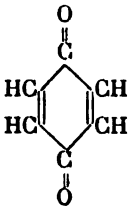
Ce corps est de la *dibenzoylurée*; lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré ou avec des alcalis, il fournit de l'acide benzoïque, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Or, la dibenzoylurée a déjà été décrite par M. E. Schmidt (*Journ. prakt. Ch.*,

2e s., t. 5, p. 58), qui l'obtint en petite quantité par l'action du chlorure de carbonyle sur la benzamide ; par M. Creath (*D. ch. G.*, t. 7, p. 1739), qui faisait réagir l'anhydride benzoïque sur le carbonate de guanidine et donne le point de fusion, 210° ; par M. Buddéus (*Journ. prakt. Ch.*, 2e s., t. 42, p. 46), au moyen du chlorure de benzoyle et de la cyanamide sodique (point de fusion, 197°).

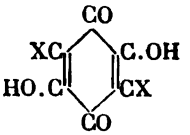
L'auteur a cherché, en faisant réagir l'aniline sur la dibenzoylurée, à voir si la formule de constitution est symétrique ou asymétrique. Vers 180°, il se dégage de l'ammoniaque, il reste de la benzamide et un mélange d'autres produits cristallisés, dont on n'a pu encore effectuer la séparation complète.

L'auteur a encore étudié l'action à 100° du chlorure de benzoyle sur le fulminurate de potassium. Il se fait une petite quantité d'un corps très bien cristallisé qui, purifié par recristallisation dans l'acide acétique cristallisable, fond à 197° en se décomposant. D'après la teneur en azote, ce corps serait du *fulminurate de benzoyle* $C^6H^5CO.C^3H^2Az^3O^3$. L. B.

Sur la constitution de la benzoquinone ; J. U. NEF [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. 42, p. 161-188]. — Les recherches de l'auteur tendent à prouver que la quinone a la constitution proposée par Fittig



I. Les acides aniliques renferment deux oxhydriles et ont pour formule



Ce fait résulte de ce que l'éther chloranilique $C^6Cl^2O^2(OC^2H^5)^2$ donne, par réduction au moyen de l'acide sulfureux ou de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique, un dérivé dihydrogéné et jamais de dérivé tétrahydrogéné : la molécule ne renfermait donc que deux groupements CO susceptibles d'être transformés en

groupements C.OH. Le dérivé dihydrogéné ou *dihydrochloranilate d'éthyle* a été décrit par M. Kehrmann [*Bull.* (3), t. 4, p. 70] sous le nom d'α-dichlorodiéthoxyhydroquinone.

Lorsqu'on chauffe cet éther avec de l'anhydride acétique, on le transforme en un *dérivé diacétylé* $C^6Cl^2(OC^2H^3O)^2(OC^2H^5)^2$, qui cristallise dans l'alcool bouillant en prismes incolores, fusibles à 172°, volatils sans décomposition.

Acide diacétylchloranilique $C^6Cl^2O^2(OC^2H^3O)^2$. — Ce composé se produit par l'action du chlorure d'acétyle, à froid, sur le chloranilate d'argent sec, en présence de l'éther absolu. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 182°,5, insolubles dans l'eau ; sa solution alcoolique, additionnée d'eau, est dédoublée, lentement à froid, rapidement à chaud, en acides acétique et chloranilique. L'existence de ce composé est un argument de plus en faveur de l'existence de deux oxhydriles dans la molécule de l'acide chloranilique.

Par suite, l'acide dihydrochloranilique lui-même renferme quatre hydroxyles ; ces hydroxyles sont disposés par paires qui jouent dans la molécule un rôle équivalent ; en effet, le *p.-dichloro-diméthoxy-diéthoxybenzène* $C^6Cl^2(OCH^3)^2(OC^2H^5)^2$ peut être préparé, soit en réduisant le chloranilate d'éthyle $C^6Cl^2O^2(OC^2H^5)^2$ et en transformant le produit de réduction en éther méthylique, soit en partant du chloranilate de méthyle $C^6Cl^2O^2(OCH^3)^2$, en le réduisant et en le transformant en éther éthylique ; or, quelle que soit la marche suivie, on obtient toujours le même dichloro-diméthoxy-diéthoxybenzène.

Ce corps cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles incolores, fusibles à 103°, volatiles sans décomposition, très solubles dans la plupart des dissolvants organiques. La soude alcoolique bouillante, le zinc et l'acide chlorhydrique sont sans action sur lui. L'acide acétique fumant le transforme en un mélange de chloranilates d'éthyle et de méthyle.

II. Dérivés hexaméthyléniques préparés au moyen des acides aniliques. — *Dibromodichloro-tétracétohexaméthylène*

$$CBrCl\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}CO\\CO\text{-}CO\end{matrix}\right\rangle CBrCl.$$

— Ce composé prend naissance par l'action d'une solution sulfocarbonique de brome, à froid, sur les chloranilates d'argent ou de sodium : $C^6Cl^2O^4Ag^2 + 2Br^2 = 2AgBr + C^6Cl^2Br^2O^4$.

On peut aussi le préparer par l'action du chlore sur le bromanilate d'argent.

Il cristallise en longues aiguilles jaunes, qui se ramollissent à

110° et qui fondent en se décomposant à 160°; on peut le sublimer sans l'altérer en le chauffant rapidement par petites portions. Chauffé en solution sulfocarbonique avec de l'argent en poudre, il n'est pas attaqué à 150°.

Il donne avec la phénylhydrazine un produit d'addition, dont la formule n'a pas été établie, et qui cristallise dans l'acide acétique en petites lamelles nacrées : ce dérivé se dédouble au contact de l'eau.

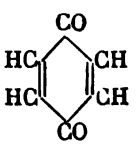
Le dibromodichlorotétracétohexaméthylène est décomposé par l'eau froide avec dégagement d'acide carbonique et formation d'un acide huileux, qui forme des sels cristallisés et qui doit être rattaché à la série du pentaméthylène : ce même acide peut être préparé par l'action de l'eau de brome sur les chloranilates de sodium ou de potassium.

L'acide sulfureux convertit le dibromodichlorotétracétohexaméthylène en un mélange d'acide chloranilique et de dérivé pentaméthylénique.

Tétrabromotétracétohexaméthylène $CBr^2<\begin{smallmatrix}CO-CO\\CO-CO\end{smallmatrix}>CBr^2$. — On le prépare comme le précédent, au moyen du brome et du bromanilate d'argent. Il cristallise en aiguilles d'un jaune clair, qui se décomposent lorsqu'on les chauffe. L'acide sulfureux le transforme en acide dibromanilique. L'eau le décompose en acide carbonique et *tribromooxydicétopentaméthylène* $CBr^2<\begin{smallmatrix}C.OH\\CO-CO\end{smallmatrix}\geqslant CBr$, composé déjà obtenu par M. Hantzsch (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2440) par l'action d'une solution alcaline de brome sur le bromanilate de potassium, et décrit par lui sous le nom de tribromotricétopentaméthylène.

Tétrachlorotétracétohexaméthylène $CCl^2<\begin{smallmatrix}CO-CO\\CO-CO\end{smallmatrix}>CCl^2$. — Aiguilles hygroscopiques obtenues par l'action du chlore sec sur le chloranilate d'argent en suspension dans l'éther. Ce corps se comporte vis-à-vis de l'eau comme les deux composés précédents. L'acide sulfureux ne le convertit pas en acide dichloranilique, mais la réduction par la poudre de zinc et l'acide acétique le transforme en acide dihydrochloranilique.

III. La BENZOQUINONE RENFERME DEUX PAIRES D'ATOMES DE CARBONE UNIS PAR UNE DOUBLE LIAISON et doit être formulée



Dibromure de quinone $C^6H^4O^2Br^2$. — Une solution chloroformique de quinone, additionnée d'une solution chloroformique de brome à 5 0/0, fixe instantanément ce réactif, sans dégagement d'acide bromhydrique ; si l'on n'emploie que deux atomes de brome et qu'on abandonne le produit à l'évaporation spontanée, on obtient de belles aiguilles, d'un jaune de soufre, fusibles à 86°, et répondant à la formule ci-dessus. Ce corps se dissout à froid sans altération dans l'acide nitrique fumant : l'eau le précipite de cette solution. Il est insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le dédouble lentement en acide bromhydrique et monobromoquinone, fusible à 56°. La poudre de zinc et l'acide acétique le transforment en hydroquinone.

Tétrabromure de quinone $C^6H^4O^2Br^4$. — Même préparation que pour le corps précédent, mais avec une quantité double de brome. Houppes cristallines, incolores, brillantes, inodores, peu solubles à froid dans la plupart des dissolvants, qui l'altèrent à chaud. Il jaunit à 110° et fond en se décomposant à 170-175°. L'ébullition avec de l'eau alcoolisée le convertit en un mélange à parties égales de m.- et de p.-dibromoquinone. La réduction par la poudre de zinc et l'acide acétique le transforme en hydroquinone. La soude caustique le décompose avec formation de produits qui n'ont pas été étudiés. AD. F.

Sur l'anisényl-, la salicényl- et la méthylsalycényl-amidoxime ; J. A. MILLER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2790). — *Préparation de l'anisonitrile* $C^6H^4(OCH^3)_{(4)}(CAz)_{(1)}$. On transforme d'abord l'aldéhyde anisique en anisaldoxime

$$C^6H^4(OCH^3)(CH{=}AzOH)$$

par l'action de l'hydroxylamine; on purifie l'oxime en la dissolvant dans la benzine et en ajoutant de la ligroïne à la dissolution benzénique. On obtient ainsi des prismes jaunâtres, fusibles à 64°.

L'oxime est chauffée au réfrigérant à reflux pendant trois à quatre heures à 115° avec du chlorure d'acétyle ; on soumet le produit de la réaction à la distillation fractionnée en recueillant à part ce qui passe à 245-260°. Le produit se solidifie par le refroidissement; on le purifie par cristallisation dans l'alcool étendu.

L'anisonitrile cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 61-62°.

Anisénylamidoxime $C^6H^4(OCH^3)_{(4)}(C : AzOH.AzH^2)_{(1)}$. — On fait digérer pendant quelques heures à 90° une dissolution alcoo-

lique d'anisonitrile avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de carbonate de sodium.

L'anisénylamidoxime cristallise dans la benzine en lamelles brillantes, fusibles à 122-123°, solubles dans les dissolvants usuels, la ligroïne exceptée. Elle se combine aux acides ; *le chlorhydrate* $C^8H^{10}Az^2O^2.HCl$ cristallise par évaporation de la solution de l'amidoxime dans l'acide chlorhydrique. Il fond à 168° en se décomposant, est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Ethylanisénylamidoxime $C^6H^4(OCH^3)_{(4)}(CAzOC^2H^5.AzH^2)_{(1)}$. — On traite le corps précédent par l'iodure d'éthyle en présence d'alcoolate de sodium. Le produit obtenu cristallise difficilement en prismes déliés, fusibles à 51-52°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, insolubles dans la ligroïne.

Acétylanisénylamidoxime $(CH^3O)_{(4)}C^6H^4C_{(1)}(AzO.COCH^3)(AzH^2)$. — Elle cristallise dans l'alcool étendu en prismes déliés, fusibles à 106°, solubles dans le chloroforme et dans l'alcool, peu solubles dans la benzine et très peu solubles dans l'éther.

Anisénylazoximéthényle $(OCH^3)_{(4)}C^6H^4.C_{(1)}\begin{matrix}//Az\text{-}O\\ Az\end{matrix}\!\!>C.CH^3$. — On l'obtient en chauffant l'anisénylamidoxime avec l'anhydride acétique. Il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 68°.

Ethylidène-anisénylamidoxime

$$(CH^3O)_{(4)}C^6H^4.C_{(1)}\begin{matrix}//Az\text{-}O\\ AzH\end{matrix}\!\!>CH.CH^3.$$

— On abandonne au repos pendant un certain temps des quantités équimoléculaires d'anisénylamidoxime et d'aldéhyde acétique en solution aqueuse ; au bout de quelque temps il se dépose un corps solide, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de fines aiguilles, fusibles à 127°,5.

Ethylcarbonate d'anisénylamidoxime

$$CH^3O.C^6H^4.C(AzOCO^2C^2H^5)(AzH^2).$$

— On fait agir le chlorocarbonate d'éthyle sur une dissolution chloroformique d'anisénylamidoxime. On filtre et on abandonne le liquide filtré à l'évaporation spontanée ; le produit est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient des lamelles fusibles à 119-120°, solubles dans l'alcool, peu solubles dans la benzine et dans l'éther.

Anisénylamidoxime-carbonyle

$$(CH^3O)C^6H^4C\begin{matrix}//Az\text{-}O\\ AzH\end{matrix}\!\!>CO.$$

— On traite le corps précédent par les alcalis et on précipite par un acide; le corps obtenu cristallise dans l'alcool étendu en lamelles fusibles à 208°, solubles dans l'alcool, peu solubles dans la benzine.

Benzoylanisénylamidoxime

$$(CH^3O)C^6H^4C(AzOCO.C^6H^5)(AzH^2).$$

— On la prépare par l'action du chlorure de benzoyle sur l'anisénylamidoxime en présence d'une lessive de soude caustique. On purifie le produit par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. Ce corps fond à 148°, est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine, insoluble dans la ligroïne.

Anisénylazoxime-benzényle $CH^3O.C^6H^4C\begin{cases}AzO\\Az\end{cases}C.C^6H^5$. — On le prépare en chauffant le corps précédent au-dessus de son point de fusion; il cristallise en lamelles blanches, fusibles à 102°,5.

Acide anisénylazoxime-propényl-ω-carbonique

$$CH^3O.C^6H^4.C\begin{cases}Az-O\\Az\end{cases}C.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

— On l'obtient en fondant des quantités équimoléculaires d'anisénylamidoxime et d'anhydride succinique; on épuise la masse par la soude caustique, on précipite par l'acide chlorhydrique et on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu.

Ce corps forme des aiguilles jaunâtres, fusibles à 140-141°, solubles dans les dissolvants usuels.

Préparation du salicylo-nitrile $C^6H^4(OH)_{(1)}(CAz)_{(2)}$. — L'auteur discute les différents modes de préparation du salicylonitrile.

Il a obtenu cette substance par l'action de l'anhydride acétique sur la salicylaldoxime $C^6H^4(OH)(CHAzOH)$; cette réaction a été étudiée autrefois par M. Lech (*D. ch. G.*, t. **17**, p. 1571), qui a décrit le dérivé acétylique du salicylonitrile comme une huile bouillant à 252-254°. Si on traite le dérivé acétylé par l'alcool, il y a décomposition partielle avec formation de salicylonitrile et d'un polymère de ce dernier.

Polynitrile de l'acide salicylique (1). — Ce corps est insoluble dans l'alcool, ce qui permet de le séparer facilement du salicylonitrile; on le purifie par cristallisation dans la nitrobenzine bouillante; on obtient ainsi des aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 296-299°. Il est peu soluble dans le chloroforme, la benzine et

(1) Ce corps a déjà été obtenu par Limpricht, qui l'appela *salicylimide*. M. Grimaux en a fait l'étude et montré que c'est un polymère du nitrile salicylique (*Bull.*, t. **13**, p. 25). (*N. de la R.*)

l'éther ; par l'action de la potasse fondante, on obtient de l'acide salicylique avec dégagement d'ammoniaque. L'acide chlorhydrique, à 200°, le scinde en ammoniaque, acide carbonique et phénol. L'acide sulfurique concentré le dissout sans le décomposer.

Carbonate d'éthylsalicénylamidoxime

$$C^6H^4(OH)(CAzO.CO^2C^2H^5)(AzH^2).$$

— On le prépare en faisant agir le chlorocarbonate d'éthyle à la température ordinaire sur la salicénylamidoxime. Il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 96°.

Acide salicénylazoxime-propényl-ω-carbonique

$$C^6H^4(OH)C\begin{cases}\diagup\!\!\!\diagup AzO \diagdown \\ \diagdown\!\!\!\diagdown Az \diagup\!\!\!\diagup\end{cases}C.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

— Préparé au moyen de salicényle-amidoxime et d'anhydride succinique, il cristallise dans la benzine en aiguilles fusibles à 116-117°.

Méthylsalicylonitrile $(CH^3O)C^6H^4.CAz$. — Ce corps se forme en chauffant au bain-marie au réfrigérant ascendant du salicylonitrile, de l'alcoolate de sodium et un excès d'iodure de méthyle. On traite par l'éther, on enlève le salicylonitrile non attaqué par la soude caustique, et on distille le produit dans un courant de vapeur d'eau.

Le méthylsalicylonitrile est liquide et bout à 255-256°.

Méthylsalicénylamidoxime $CH^3O.C^6H^4C(AzOH)(AzH^2)$. — On obtient ce corps d'après le procédé qui sert à préparer l'anisénylamidoxime en partant d'anisonitrile. Il cristallise dans la benzine en aiguilles brillantes, fusibles à 123°.

Méthylsalicénylazoximebenzényle

$$(CH^3O)C^6H^4\text{-}C\begin{cases}\diagup\!\!\!\diagup Az\text{-}O \diagdown \\ \diagdown\!\!\!\diagdown Az \diagup\!\!\!\diagup\end{cases}C.C^6H^5.$$

— On chauffe des quantités équivalentes de méthylsalicénylamidoxime et de chlorure de benzoyle. On dissout dans l'alcool et on précipite par l'eau. Ce corps fond à 117°, est très soluble dans le chloroforme, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, insoluble dans la ligroïne. G. DE B.

Dérivés du salol ; W. KNEBEL [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **12**, p. 158]. — *Mononitrosalol* $C^6H^3(AzO^2)(OH)CO^2C^6H^5$. — On l'obtient en nitrant à froid le salol par l'acide nitrique fumant ($d = 1,5$). Aiguilles soyeuses, fusibles à 150°, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'acide acétique ; il donne par saponification du phénol et de l'acide m.-nitrosalicylique.

Dinitrosalol $C^6H^2(AzO^2)^2(OH)-CO^2C^6H^5$. — Aiguilles fusibles à 183°, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'acide acétique, obtenues en chauffant au bain-marie une solution acétique de salol avec de l'acide nitrique fumant ($d = 1,52$).

Trinitrosalol $C^6H^2(AzO^2)^2(OH)-CO^2-C^6H^4(AzO^2)$. — Lamelles argentines fusibles à 100°, très solubles dans l'alcool, obtenues par l'action directe de l'acide nitrique d'une densité de 1,52 sur le salol. AD. F.

Produit de condensation de l'éther cyanacétique et de l'aldéhyde benzylique J. T. CARRICK [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 159]. — Un mélange de cyanacétate d'éthyle et d'aldéhyde benzylique en solution alcoolique, additionné d'une petite quantité d'éthylate de sodium, laisse au bout de quelques instants déposer de beaux cristaux répondant à la formule $C^{12}H^{12}AzO^2$. Ce corps ne fixe ni le brome ni l'hydrogène naissant; il n'est attaqué que difficilement par les acides sulfurique ou nitrique concentrés; chauffé à 150° avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne de l'acide carbonique et de l'aldéhyde benzylique. La potasse bouillante fournit de l'aldéhyde benzylique, puis de l'ammoniaque.

Une solution alcoolique de méthylamine donne un dérivé de la formule $(C^{20}H^{12}Az^2O^2)^2Az.CH^3$. AD. F.

Sur le phényldithiényle; A. RENARD (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 48; *Bull.* (3), t. **3**, p. 958). — Le phényldithiényle $C^6H^5-C^4H^2S-C^4H^3S$ prend naissance, en même temps que le phénylthiophène, par l'action, au rouge sombre, du soufre sur le toluène. Il est en lames incolores, fondant à 209°, sublimables, très peu solubles dans l'alcool, l'éther, un peu solubles dans le chloroforme et l'acide acétique, très solubles dans la benzine bouillante.

Il donne une coloration bleue avec l'isatine et l'acide sulfurique, une coloration verte avec la phénanthrènequinone.

Les mélanges oxydants sont sans action ou le brûlent complètement.

Traité par un excès de brome, puis par la potasse alcoolique, ce corps donne un dérivé *tribromé* $C^{14}H^7Br^3S^2$ fondant à 320°.

Le *dinitrophényldiéthiényle* $C^{14}H^8(AzO^2)^2S^2$ s'obtient par l'action de l'acide azotique ordinaire ou fumant sur le phényldithiényle; on fait bouillir et on précipite par l'eau. C'est une poudre jaune, fondant à 273°.

L'*acide phényldithiénylsulfonique* $C^{14}H^8(SO^3H)^2S^2$ donne un sel de baryum cristallisé, très soluble dans l'eau. P. A.

Sur les composés styroléniques des hydrocarbures aromatiques et leur transformation en anthracène et en méthylanthracène ; G. KRÆMER et **A. SPILKER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3169). — Lorsqu'on traite le xylène brut renfermant du styrol par l'acide sulfurique concentré, on obtient avec dégagement de chaleur un liquide noirâtre acide, que surnage une huile renfermant la totalité du styrol contenu dans le produit brut ; ce liquide est traité par la soude caustique et soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Il passe à la distillation un mélange de xylènes homologues et il reste un corps épais que l'on distille dans le vide.

On obtient ainsi un liquide incolore, d'une densité de 0,987 à 15° et bouillant à 293-294°. Ce corps est à envisager comme du styrolxylène

$$C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.C^6H^4(CH^3)$$

La formation s'explique par les réactions suivantes :

$$\text{I} \qquad C^6H^5CH=CH^2 + H^2SO^4 = C^6H^5.CH^2.CH^2.SO^4H.$$

$$\text{II} \quad C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}SO^4H + 2C^6H^4(CH^3)^2$$
$$= C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4(CH^3) + C^6H^3(CH^3)^2SO^3H + H^2O.$$

Cette tendance du styrol à former un produit de condensation ne s'applique pas uniquement au xylène ; elle paraît avoir lieu avec tous les dérivés méthylés du benzène.

Il est donc naturel qu'il se produise de grandes quantités de ces composés lors du lavage à l'acide sulfurique des benzines brutes. On a pu utiliser industriellement ces produits de condensation d'une manière fort simple. En effet, lorsqu'on fait passer des vapeurs de styrolxylène à travers un tube chauffé au rouge, il se forme du méthylanthracène, d'après l'équation

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4(CH^3) = H^2 + CH^4 + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^3(CH^3).$$

Les rendements sont bons, car 20 kilogrammes de produit brut ont fourni jusqu'à 12k,500 de méthylanthracène passé à la presse qui est absolument pur après une seule cristallisation.

Ces réactions permettent même de préparer les méthylanthracènes de constitution connue, en opérant sur les produits de condensation donnés par le styrol avec les divers méthylbenzènes.

Le styrol paraît même s'unir aux crésylols. Cette synthèse des dérivés anthracéniques explique la présence parallèle des deux séries présentées par l'anthracène et par le phénanthrène. Ses derniers dérivent de la coumarone et de la naphtaline, les premiers proviennent du styrol et du toluène et homologues. Quant au styrol et à la coumarone, ils dérivent probablement des acides (cinnamique, coumarique) qui existent à l'état de composés ammoniacaux dans le goudron de houille.

Les auteurs discutent la valeur du procédé Dinsmore pour la production du gaz d'éclairage, qui consiste à surchauffer les produits de gazéification de la houille par l'interposition d'une cornue à gaz vide et chauffée au rouge. D'après des recherches de M. Carr, une tonne de houille fournirait ainsi 9,800 pieds cubes de gaz à 20-21 bougies au lieu de 9,000 pieds cubes à 15 bougies.

Les auteurs pensent que le goudron contenu dans le gaz ne peut jouer qu'un rôle bien effacé dans ce procédé et que l'augmentation de pouvoir éclairant n'est due qu'à la destruction des hydrocarbures aromatiques légers (benzine et homologues), ce qui rend le procédé moins avantageux qu'il ne paraît à première vue. G. DE B.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Recherche sur la moelle de bœuf; K. THÜMMEL [*Arch. de Pharm.* (4), t. **28**, p. 280-291]. — L'auteur a repris l'étude des corps gras contenus dans la moelle des os de bœuf; il a constaté qu'ils consistent en un mélange de glycérides dont les acides sont : l'acide oléique (40 0/0), l'acide stéarique (35 0/0) et l'acide palmitique (25 0/0). Chez les jeunes animaux, l'acide oléique forme jusqu'à 60 0/0 du mélange.

L'acide médullique, décrit en 1860 par M. Eylert, n'a pu être retrouvé; c'est probablement l'acide stéarique qui avait reçu ce nom. AD. F.

Sur la lécithine et la cholestérine des globules rouges du sang; P. MANASSE (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 437-453). — Voici les conclusions de ce travail :

La cholestérine des globules rouges du sang est identique avec

la cholestérine des calculs biliaires. Les globules rouges en renferment en moyene 0,151 0/0.

La lécithine des globules rouges est identique avec la lécithine du jaune d'œuf et avec celle du cerveau. Les globules rouges en renferment en moyennne 1,867 0/0. AD. F.

Sur les réactions colorées de l'isocholestérine avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique ; E. SCHULZE (*Zeit. physiol. Ch.*, t. **14**, p. 522).— Une dissolution d'isocholestérine dans l'anhydride acétique, additionnée d'une goutte d'acide sulfurique, prend immédiatement une coloration jaune, qui vire bientôt à l'orangé ; le liquide présente en même temps une fluorescence verte.

Une solution chloroformique d'isocholestérine, additionnée successivement d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, donne lieu à la même réaction colorée. Cette réaction est encore sensible avec une solution à 0.05 0/0. AD. F.

Sur l'adénine et l'hypoxanthine ; G. BRUHNS (*Zeit. physiol. Ch.*, t. **14**, p. 533-576). — M. Kossel a démontré la présence de l'adénine dans l'extrait de thé. En effectuant la préparation de cette base au moyen d'extraits de thé commerciaux (résidus de fabrication de la caféine au moyen de la poussière de thé), l'auteur a obtenu un mélange d'adénine et d'hypoxanthine.

La séparation de ces deux bases peut être péniblement effectuée par la cristallisation fractionnée des sulfates ou mieux des nitrates ; mais le procédé le plus parfait consiste dans la transformation des deux bases en picrates.

Une solution chlorhydrique d'adénine donne, par le picrate de sodium, un précipité floconneux d'un jaune clair, qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles renfermant $C^5H^5Az^5.C^6H^3Az^3O^7+H^2O$. Ce corps se déshydrate à 100° et supporte sans s'altérer une température de 220° ; il est légèrement soluble dans la solution aqueuse d'adénine, dans les alcalis et dans les carbonates alcalins, très soluble dans l'alcool à 96 0/0 et dans l'eau bouillante ; il se dissout à 15-20° dans 3,500 parties d'eau ; en présence d'un excès de picrate de sodium, sa solubilité s'abaisse à 1 : 13750.

Ce sel peut être utilisé pour le dosage de l'adénine dans un mélange : on lave le picrate jusqu'à ce que le filtre ne soit plus coloré en jaune extérieurement, et on ajoute au poids trouvé 0gr,0024 pour 100 centimètres cubes d'eau-mère ou d'eau de lavage.

Hypoxanthine argentique. — On précipite à chaud une solution

d'hypoxanthine par le nitrate d'argent ammoniacal en excès ; on filtre au bout de vingt-quatre heures, et on sèche à 120° : le précipité a pour composition $2C^5H^2Az^4OAg^2 + H^2O$, et la précipitation est complète. Si l'on effectue la précipitation dans une liqueur contenant de l'acide picrique, le précipité est légèrement coloré en jaune ; on doit alors le laver jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores.

Adénine argentique. — M. Kossel a décrit les deux combinaisons $C^5H^4Az^4Ag$ et $C^5H^3Az^5Ag^2$: la précipitation de l'adénine en liqueur ammoniacale fournit toujours un mélange de ces deux composés ; l'adénine est entièrement précipitée ; le précipité est complètement insoluble dans l'eau et presque complètement insoluble dans l'ammoniaque bouillante.

Hypoxanthine et nitrate d'argent. — Le composé

$$C^5H^4Az^4O\text{-}AzO^3Ag$$

décrit par Strecker s'obtient en précipitant l'hypoxanthine par une quantité insuffisante de nitrate d'argent ; on peut le faire cristalliser dans une solution nitrique de nitrate d'argent, mais il paraît se décomposer partiellement ; on peut le laver à l'eau et le sécher à 100-120° sans l'altérer. Traité par l'ammoniaque, ce composé se transforme en hypoxanthine argentique $C^5H^2Az^4OAg^2 + 3H^2O$ (ou, après dessiccation à 120°, $2C^5H^2Az^4OAg^2 + H^2O$). Ces combinaisons argentiques se décomposent facilement par les acides chlorhydrique et sulfhydrique.

Adénine et nitrate d'argent. — Le précipité obtenu en traitant une solution d'adénine par un excès de nitrate d'argent paraît être un mélange des deux composés $C^5H^5Az^5.AzO^3Ag$ et $C^5H^5Az^5.2AzO^3Ag$; il perd du nitrate d'argent par des lavages prolongés et se convertit facilement en $C^5H^5Az^5.AzO^3Ag$. Traité par l'ammoniaque, il donne un mélange des deux combinaisons $C^5H^4Az^4Ag$ et $C^5H^3Az^5Ag^2$.

Hypoxanthine et picrate d'argent. — Une solution bouillante de picrate d'hypoxanthine (ou d'un mélange de nitrate d'hypoxanthine et de picrate de sodium) donne par le nitrate d'argent un précipité jaune citron, formé d'aiguilles microscopiques et renfermant $C^5H^3Az^4OAg + C^6H^3O(AzO^2)^3$: l'hypoxanthine est entièrement précipitée. Traité par l'ammoniaque, ce corps lui cède son acide picrique et laisse pour résidu de l'hypoxanthine argentique légèrement colorée en jaune ; la moitié de l'hypoxanthine entre en dissolution.

Adénine et picrate d'argent. — Une solution de picrate d'adénine donne par le nitrate d'argent un précipité jaune, amorphe,

devenant peu à peu cristallin, complètement insoluble dans l'eau et renfermant, après dessiccation à l'air,

$$C^5H^4Az^5Ag.C^6H^3O(AzO^2)^3 + H^2O;$$

ce composé se déshydrate à 120° ; traité par l'ammoniaque, il perd son acide picrique et laisse, pour résidu de l'adénine argentique $C^5H^4Az^5Ag$, légèrement colorée en jaune.

Dosage de l'hypoxanthine en présence de l'adénine. — On précipite l'adénine par le picrate de sodium, on sursature le liquide par l'ammoniaque et on précipite à chaud par le nitrate d'argent ; on lave le précipité à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores, et on sèche enfin à 120° : le précipité renferme $2C^5H^2Az^4OAg^2 + H^2O$. Dans le cas où la solution primitive renferme des chlorures, le précipité d'hypoxanthine doit être lavé avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,1 et bouillant.

Adénine-hypoxanthine. — Lorsqu'on essaye de séparer par cristallisation dans l'eau bouillante un mélange d'adénine et d'hypoxanthine en employant une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre la totalité du mélange, on obtient d'abord une cristallisation d'adénine, puis on voit se déposer dans les fractions suivantes des flocons amorphes, plus solubles à chaud que l'adénine, et qui constituent une combinaison moléculaire des deux bases, $C^5H^5Az^5 + C^5H^4Az^5O$. Cette combinaison cristallise, par évaporation de sa solution ammoniacale, en petites aiguilles nacrées, renfermant $3H^2O$. On peut la dédoubler par les réactifs de précipitation : le chlorure d'or en précipite du chloraurate d'adénine ; les acides sulfurique et nitrique permettent également de scinder cette combinaison, mais la séparation complète à l'aide de ces réactifs est extrêmement pénible.

Adénine et chlorure mercurique. — Une solution aqueuse bouillante d'adénine donne par le chlorure mercurique un précipité finement floconneux, renfermant $C^5H^4Az^5.HgCl$. Si l'on opère la précipitation à froid, le précipité renferme $C^5H^4Az^5.Hg^2Cl^3$: ce dernier corps peut être obtenu cristallisé en aiguilles groupées en étoiles ; il suffit d'effectuer la précipitation à chaud en présence d'un grand excès de chlorure mercurique et d'un peu d'acide chlorhydrique libre.

Si l'on fait bouillir une solution d'adénine avec un grand excès de chlorure mercurique en présence de beaucoup d'acide chlorhydrique, on obtient par le refroidissement des cristaux dont la composition n'est pas constante, et qui se dédoublent par l'eau bouillante en chlorure mercurique et $C^5H^4Az^5.Hg^2Cl^3$.

Le corps $C^5H^4Az^5.HgCl$, traité par l'ammoniaque, perd tout son chlore. Dissous dans l'acide chlorhydrique dilué bouillant, il donne par refroidissement des aiguilles soyeuses, groupées en étoiles et renfermant $C^5H^5Az^5.HCl.HgCl^2 + 2H^2O$.

Hypoxanthine et chlorure mercurique. — Une solution bouillante d'hypoxanthine, additionnée de la quantité équivalente de chlorure mercurique, donne un précipité cristallin, très peu abondant, et renfermant $C^5H^3Az^4O.HgCl + H^2O$.

Si l'on opère à froid et avec un grand excès de chlorure mercurique, on obtient un précipité microcristallin ayant pour composition $C^5H^3Az^4O.Hg^2Cl^3$. Ce précipité se dissout dans l'acide chlorhydrique dilué et bouillant et fournit par refroidissement des aiguilles blanches, groupées en sphères et contenant

$$C^5H^4Az^4O.HgCl^2 + H^2O.$$

Adénine et picrate de mercure. — Une solution aqueuse bouillante d'adénine, additionnée d'un excès de picrate de sodium, puis de chlorure mercurique, fournit un précipité formé d'aiguilles microscopiques jaunes, dont la composition n'est pas absolument constante, mais paraît se rapprocher de la formule

$$(C^5H^4Az^5)^2Hg.2C^6H^3O(AzO^2)^3.$$

Adénine et cyanure de mercure. — En mélangeant des solutions aqueuses chaudes d'adénine et de cyanure mercurique, on obtient par refroidissement des aiguilles ou des lamelles groupées en étoiles et renfermant $(C^5H^5Az^5)^2.Hg(CAz)^2$.

Adénine et iodure de bismuth. — Une solution aqueuse d'adénine, additionnée d'iodobismuthate de potassium, donne un précipité formé d'aiguilles rouges, microscopiques, renfermant $C^5H^5Az^5.HI.2BiI^3 + H^2O$. Ce corps se transforme au contact de l'eau froide en flocons amorphes. AD. F.

Chaleur de formation de l'acide urique et des urates alcalins; C. MATIGNON (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1267). — La chaleur de formation à partir des éléments est par molécule (168 gr.) $148^{cal},1$; la chaleur de combustion à pression constante, $461^{cal},4$.

On en déduit que dans l'économie animale, dans la combustion avec production d'azote libre, il se dégage $461^{cal},4$; avec production d'urée et d'acide carbonique, $151^{cal},2$; avec production d'urée et d'acide oxalique, $56^{cal},9$.

La chaleur de formation de l'urate bibasique de potassium est

$+ 37^{cal},5$ en partant de l'acide et de la potasse solides. Avec la soude, on obtient, dans les mêmes conditions, $+ 27^{cal},2$. La formation des urates monobasiques dégage, pour le sel de potassium, $23^{cal},9$; pour le sel de sodium, $21^{cal},7$; pour le sel d'ammonium (le sel bibasique n'a pu être obtenu), $22^{cal},7$, pour l'acide solide et l'ammoniaque gazeuse.

D'après ces nombres, on voit que la chaleur de formation des sels monobasiques est du même ordre que celle des acides organiques monobasiques; le deuxième équivalent de base ne dégage qu'une quantité de chaleur moitié moindre. Aussi les urates bibasiques sont-ils décomposés facilement par l'eau. Remarquons, en outre, que l'acide urique doit décomposer les phosphates bi- et tribasiques en donnant un urate *acide*. P. A.

Contribution à la chimie de l'urine (d'après les expériences de M. Taniguti); E. SALKOWSKI (*Zeit. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 471-490). — *Dosage de la créatinine.* — On peut avantageusement doser la créatinine dans les urines ammoniacales par la méthode suivante : on acidule 300 centimètres cubes d'urine par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on évapore au tiers du volume, on filtre, on lave à l'eau, on précipite par l'eau de baryte, on filtre de nouveau, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie et on fait digérer le résidu avec de l'alcool à 95 0/0, employé en quantité telle que le liquide et la partie insoluble forment ensemble 100 centimètres cubes. On filtre au bout de vingt-quatre heures, on mesure 80 centimètres cubes du liquide, on y ajoute un peu d'acétate de sodium et 20 gouttes d'une solution alcoolique de chlorure de zinc; on recueille le chlorozincate de créatinine sur un filtre taré, et on multiplie son poids par 10/8.

Ce procédé de dosage ne s'applique pas aux urines normales. Des essais comparatifs effectués par cette méthode et par celle de Neubauer ont donné des résultats qui ne concordent pas : on observe des différences tantôt en plus et tantôt en moins.

Dosage de l'acétone.—On acidule 300 centimètres cubes d'urine par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et on distille : le liquide distillé, alcalinisé par la soude, puis additionné d'iodure de potassium ioduré, fournit un précipité d'iodoforme qu'on recueille au bout de vingt-quatre heures sur un filtre taré ; du poids d'iodoforme ainsi obtenu, on déduit le poids d'acétone contenue dans l'urine, ou plutôt le poids des substances encore in-

connues qui sont aptes à fournir de l'acétone par distillation en présence des acides.

Fermentation ammoniacale de l'urine. — L'auteur a précédemment indiqué [*Bull.* (3), t. **3**, p. 233] la production de l'acide acétique dans la fermentation ammoniacale de l'urine, et supposé que cet acide prend naissance aux dépens des hydrates de carbone contenus dans l'urine normale. Or, cette explication ne peut être admise que sous réserves. En effet, la quantité de matières humiques que l'on peut produire en faisant bouillir de l'urine avec de l'acide sulfurique, est plus grande si l'on emploie de l'urine ammoniacale que si l'on emploie de l'urine fraîche; en outre, les matières humiques provenant de l'urine ammoniacale ont pour composition moyenne C = 64,73 ; H = 5,94; Az = 8,63; O = 20,70, tandis que celles qui proviennent de l'urine fraîche renferment C = 55,31-56,32; H = 4,38 — 4,16; Az = 10,29 — 8,44. En outre, si l'on emploie l'acide chlorhydrique pour déterminer la formation des matières humiques, on en obtient sensiblement les mêmes quantités avec l'urine fraîche et avec l'urine ammoniacale. AD. F.

Nouvelles réactions des albuminoïdes; C. REICHL (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 155-166). — L'auteur a précédemment indiqué [*Bull.* (3), t. **4**, p. 92] une réaction que présentent la plupart des matières albuminoïdes, et qui consiste en une coloration bleue, obtenue en additionnant ces substances d'aldéhyde benzylique, d'acide sulfurique et de sulfate ferrique. Il donne aujourd'hui de nouveaux détails sur cette réaction.

Le sulfate ferrique joue dans cette réaction le rôle d'un oxydant, car on peut le remplacer par d'autres oxydants, tels que l'acide nitrique très étendu, l'oxyde mercurique, les chlorures ferrique, aurique, platinique, le ferricyanure de potassium, etc.

La matière colorante qui se produit présente une bande d'absorption vers D. Elle paraît en relation avec les groupements indolique ou scatolique de la molécule albuminoïde, car l'indol et le scatol se comportent vis-à-vis des réactifs indiqués comme l'albumine elle-même.

Enfin on obtient des matières colorantes analogues en remplaçant l'aldéhyde benzylique par l'aldéhyde salicylique, l'aldéhyde anisique, la vanilline, le pipéronal, l'aldéhyde p.-cuminique, l'aldéhyde cinnamique, le furfurol, ou même par les résines qui renferment des composés benzyliques, tels que les baumes de Tolu et du Pérou, ou enfin par l'alcool benzylique lui-même. Les matières

ainsi produites présentent des nuances violacées, les unes bleuâtres, les autres rougeâtres. AD. F.

Combinaisons de l'hémoglobine avec l'oxygène; CHRISTIAN BOHR (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 195 et 243). — A côté de la combinaison bien connue sous le nom d'oxyhémoglobine, il existe au moins trois combinaisons de l'hémoglobine avec l'oxygène, qui toutes sont dissociables et ont le même spectre, mais ne renferment pas la même quantité d'oxygène. Il y a également trois espèces de combinaisons de l'hémoglobine avec l'acide carbonique; enfin l'hémoglobine peut se combiner à la fois avec l'oxygène et l'acide carbonique.

L'oxyhémoglobine ordinaire, que l'auteur désigne par la lettre γ, renferme environ $1^{cc},50$ d'oxygène par gramme de substance (0° et 760 millimètres).

L'oxyhémoglobine δ a fixé $2^{cc},7$ d'oxygène sous la pression d'oxygène de 150 millimètres; cette combinaison n'a été rencontrée qu'accidentellement, comme résultat d'une préparation ordinaire d'oxyhémoglobine et dans des solutions à 1 0/0. Son spectre et sa courbe de dissociation sont les mêmes que ceux de la variété γ.

Si on fait sécher l'oxyhémoglobine ordinaire en couche mince sur une plaque de verre, et qu'on l'expose ensuite à un rapide courant d'air, on obtient une poudre cristalline soluble dans l'eau. La dissolution donne les bandes ordinaires d'absorption. Mais l'hémoglobine séchée et redissoute absorbe seulement $0^{cc},78$ d'oxygène par gramme, tandis qu'avant la dessiccation et la redissolution elle en absorbait $1^{cc},3$. C'est l'oxyhémoglobine β. Par la méthode de Raoult, on a trouvé le même poids moléculaire que pour la variété ordinaire.

Enfin, dans une autre série d'expériences, on a obtenu une autre variété, hémoglobine α, qui absorbe $0^{cc},37$ d'oxygène par gramme.

Les propriétés de l'hémoglobine peuvent donc varier; elles varient quant aux rapports d'absorption de la lumière, par la teneur en fer, par le poids moléculaire déterminé par la méthode de Raoult, dont la valeur la plus forte a été trouvée cinq fois plus grande que la plus faible.

L'hémoglobine d'un seul échantillon de sang n'est pas homogène, comme on peut le démontrer par cristallisation et dissolution fractionnée. P. A.

Sur les combinaisons de l'hémoglobine avec l'acide carbonique et avec un mélange d'acide carbonique et d'oxygène; CHRISTIAN BOHR (*C. R.*, t. **111**, p. 278). — On a observé les combinaisons suivantes :

1° Une hémoglobine a fixé 3 centimètres cubes d'acide carbonique par gramme, à 18° et sous une pression d'acide carbonique égale à 60 millimètres (carbohémoglobine γ);

2° Une autre hémoglobine, à la même pression et à la même température, a fixé 6 centimètres cubes d'acide carbonique (carbohémoglobine δ).

3° Enfin une hémoglobine observée par Jobin (*Archiv. fur Anat. und Physiolog.*, 1889, p. 265) fixe, dans les mêmes conditions, 1^{cc},5 de gaz carbonique (carbohémoglobine β).

Si l'on agite une solution d'hémoglobine en présence d'un mélange d'oxygène et d'acide carbonique, l'hémoglobine absorbe les deux gaz, et cela comme si chaque gaz était seul, en suivant la loi des pressions partielles.

Le spectre des solutions ne change pas.

Comme l'acide carbonique et l'oxygène sont absorbés indépendamment l'un de l'autre, on doit admettre qu'ils sont fixés par des parties différentes de l'hémoglobine. P. A.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 20.2.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 4 FÉVRIER 1891.

Présidence de M. A. GAUTIER.

Sont nommés membres de la Société :

MM. MATIGNON, TIMOFEIEW, BERTRAND.

Est proposé pour devenir membre :

M. Maurice DESBIEF, administrateur de la Société des raffineries Saint-Louis, 22, boulevard du Nord (Marseille), présenté par MM. FRIEDEL et KIENLEN.

M. LINDET a analysé un moût de grains à différents moments de sa fermentation, et a reconnu que la quantité d'alcools supérieurs formés n'est pas dans le même rapport que l'alcool éthylique formé. Elle augmente du commencement à la fin de la fermentation, et devient relativement importante lorsque l'on abandonne le moût à lui-même une fois la fermentation terminée. Il en conclut que ces alcools sont, pour la plus grande partie du moins, produits par des organismes étrangers à la levure qui entrent en évolution quand celle-ci a terminé son œuvre.

M. BÉCHAMP rappelle qu'il a obtenu, dans des fermentations de sucre pur par la levure pure, de l'acide acétique et des acides gras supérieurs qui sont partiellement éthérifiés.

M. FRIEDEL fait remarquer que l'apparition des alcools supérieurs à la fin de la fermentation peut provenir d'une action secondaire de la levure sur l'alcool déjà formé.

M. GAUTIER signale le rôle qu'exercent les ferments anaérobies dans la production de ces alcools meilleurs ; il rappelle que l'on obtient un rendement supérieur en alcool en même temps qu'une pureté plus grande en faisant effectuer la fermentation

dans un milieu aéré qui s'oppose au développement des ferments anaérobies.

M. Zune présente un nouveau modèle de colorimètre susceptible d'être converti en spectrocolorimètre par addition d'un prisme à vision directe. Il présente ensuite un modèle de spectroscope où le micromètre objectif est remplacé par un réticule déplacé par une vis micrométrique. L'addition d'un oculaire fluorescent et l'emploi de lentilles et de prisme en quartz permet de l'employer pour l'étude de l'ultraviolet. Enfin la lunette est mobile sur un cercle divisé; en remplaçant le prisme par une cuve, on peut s'en servir pour déterminer les indices de réfraction.

M. Horsin-Déon présente une théorie des appareils à triple effet. Il en déduit cette loi vérifiée par l'expérience que, pour des appareils à surfaces condensantes égales, les différences de température d'un appareil à l'autre sont inversement proportionnelles aux volumes spécifiques de la vapeur à ces diverses températures. Cette relation lui permet de calculer les dimensions à donner à ces appareils. Il attire l'attention sur l'insolubilité des gaz dans la vapeur d'eau, notamment de l'acide carbonique qui se sépare à la partie inférieure et diminue d'autant la surface condensante. On augmente donc celle-ci en extrayant l'acide carbonique avec une pompe.

M. Friedel présente une note de M. Jacquemin sur la préparation industrielle de l'acide lactique par fermentation d'un moût sucré au moyen de levures pures.

SÉANCE DU 13 FÉVRIER 1891.

Présidence de M. A. Gautier.

M. Béchamp expose que, d'après ses recherches, la fibrine du sang de bœuf n'est pas un principe immédiat. Elle ne se dissout dans l'acide chlorhydrique à deux millièmes qu'en subissant un dédoublement complexe. Elle est coagulable dans l'eau bouillante en devenant insoluble dans l'acide dilué qui la dissolvait auparavant. Elle ne fluidifie l'empois d'amidon et ne décompose l'eau oxygénée que grâce aux microzymas qui font partie intégrante de sa substance. La fibrine, bouillie à 100°, ne décompose pas l'eau oxygénée et ne fluidifie pas l'empois de fécule.

M. Lebel fait observer à ce sujet qu'il a été démontré par plusieurs auteurs et qu'il a observé lui-même qu'un grand nombre de microbes de l'air et de l'eau résistent à des doses de phénol considérables, et que ce réactif peut même servir à les isoler ; que, par conséquent, les faits observés par M. Béchamp sur la fibrine peuvent être attribués tout aussi bien aux microbes de l'air, de l'eau et même à ceux du sang qu'aux microzymas. Cette expérience ne peut donc ni démontrer l'existence des microzymas, ni l'infirmer.

M. Wyrouboff a proposé une explication du polymorphisme qui l'oblige à admettre que les corps dissous non seulement ne sont pas dissociés en leurs éléments, mais encore se trouvent à l'état de particules cristallines, c'est-à-dire de groupements relativement complexes. Il a voulu essayer de vérifier cette hypothèse. En ce qui concerne la dissociation, il a trouvé que le chlorure de cobalt $CoCl^2 6H^2O$, dont la solution devient bleue à chaud, renferme à cet état non le sel anhydre, mais un hydrate $CoCl^2H^2O$, très stable entre 80 et 130°, et qui est d'un bleu violacé. C'est cet hydrate qui se forme lorsqu'on fond le sel à $6H^2O$ dans son eau de cristallisation. Un semblable hydrate existe pour le chlorure de nickel; il est jaune et très stable, puisqu'il n'abandonne son eau qu'au-dessus de 150°. Le sel dissous *se trouve donc à l'état d'hydrate.*

Pour résoudre la question de l'état moléculaire dans lequel les corps se trouvent en solution, il s'est adressé à un sel actuellement bien connu, le sulfate de soude, qui possède une courbe de solubilité anormale, c'est-à-dire qui décroît avec la température. Or, il a montré antérieurement que le sulfate de soude anhydre était polymorphe avec une forme β assez stable et isomorphe avec celle du sulfate de potasse. L'anomalie de la courbe s'expliquerait donc très bien en supposant que les deux formes coexistent dans la solution, l'une se détruisant, l'autre se produisant au fur et à mesure que la température monte. Si cette explication est vraie, on doit trouver, en cristallisant à partir de 35°, les deux formes à la fois, et d'autant plus la forme β que la température est plus élevée ; on doit, d'autre part, arriver à un point où la forme α n'existant plus dans la solution, la courbe redevient normale. C'est ce que l'expérience confirme de la façon la plus nette. On peut donc admettre que les corps conservent, du moins dans certains cas, leurs formes propres, même en solution.

M. Le Chatelier ne saurait admettre l'interprétation donnée par M. Wyrouboff à ses expériences sur le sulfate de soude. Les con-

clusions qu'il en déduit s'appuient sur deux hypothèses très contestables :

1° Que la molécule cristalline a une existence matérielle et n'est pas une simple fiction géométrique;

2° Que dans les changements polymorphiques la molécule cristalline se déforme, tandis que la molécule chimique reste invariable.

Enfin M. Wyrouboff admet, comme l'avait fait Malaguti autrefois, mais sans le démontrer davantage, que les sels en se séparant d'une dissolution conservent à l'état solide la même nature chimique et cristalline qu'à l'état de dissolution.

En réalité, tous les résultats obtenus par M. Wyrouboff peuvent s'expliquer sans l'intervention d'hypothèses nouvelles, en tenant simplement compte des phénomènes de sursaturation dont la production pendant l'évaporation rapide des dissolutions salines est bien connue.

M. O. Saint-Pierre a fait réagir le potassium sur le diphénylméthane vers 230°. Le dérivé potassé ainsi obtenu est converti par le chlorure de benzyle en αββ'-triphényléthane fusible à 57°. Par l'action du chlorure de benzoyle, le même dérivé se transforme en un composé de formule $(C^6H^5)^2 : C=C<^{C^6H^5}_{O.COC^6H^5}$, que l'acide iodhydrique dédouble à froid en acide benzoïque et diphénylacétophénone. La diphénylacétophénone ainsi préparée fond à 136°; réduite par l'amalgame de sodium, elle fournit l'alcool correspondant $(C^6H^5)^2CH-CHOHC^6H^5$, fusible à 87°, et dont l'éther acétique fond à 155°.

M. D. Vladesco s'étant proposé d'étudier l'action directe du chlore sur un certain nombre d'acétones grasses, autres que l'acétone ordinaire, rappelle à la Société que dans la chloruration à froid de la méthyléthylcétone il a obtenu deux dérivés chlorés, un dérivé monochloré et un dérivé dichloré.

Le dérivé monochloré, qui correspond à $CH^3COCHClCH^3$, comme on l'a déjà prouvé, se prête facilement à un certain nombre de réactions. Ainsi, en chauffant ce corps en tubes scellés à 150° avec une solution alcoolique d'un sel de potassium à acide organique, on peut obtenir une série d'éthers se rapportant au *méthylacétylcarbinol* et répondant à la formule générale $\begin{array}{l} CH^3-CO-CH-CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad\ \ \mid \\ \quad\quad\quad\quad\ \ OR \end{array}$,

R étant un radical acide quelconque. Il a préparé par cette méthode l'acétate et le butyrate de méthylacétylcarbinol.

Une autre réaction qu'il a étudiée, c'est celle de l'ammoniaque sèche. Il se forme dans cette réaction un corps ayant pour formule $CH^3COCH\text{-}CH^3$ $\vert$ AzH^2, très instable, qui, par condensation, reproduit un composé ayant les propriétés de la *diméthylkétine* de M. Gutknecht obtenue par un autre procédé. Il resterait seulement à voir si c'est la *tétraméthylpyrazine*, comme on l'appelle maintenant, ou bien une *tétraméthyldihydropyrazine*.

En tout cas, cette réaction est importante, car elle permet de généraliser un procédé de préparation de ces corps, appliqué jusqu'ici, il me semble, dans la série aromatique seulement. Il serait suffisant en général, par conséquent, de traiter par l'ammoniaque les dérivés chlorés acétoniques de ce type, pour obtenir ces *diazines* (para), en employant une autre expression qu'on a donnée à cette classe de corps.

M. Cloez, qui a étudié l'action de l'ammoniaque sur le dérivé monochloré de l'acétone ordinaire, parle seulement de la formation du composé $CH^3COCH^2AzH^2$, instable comme tous les composés de cette nature ; mais il ne dit rien de la formation d'un corps se rapportant à une diazine ; c'était le premier terme de cette classe de corps qui devait se retrouver dans cette réaction.

L'étude de ces corps sera d'ailleurs poursuivie, et les réactions auxquelles conduiront les dérivés chlorés acétoniques qu'on est en train d'étudier feront l'objet d'une autre communication.

M. Friedel présente une note de M. Causse sur la transformation du phosphate monocalcique en phosphate bicalcique par les acétates alcalins.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 30. — Le chlorhydrate de métaphénylène-diamine réactif de l'eau oxygénée ; par M. G. DENIGÈS.

Si l'on vient à faire bouillir dans un tube pendant plusieurs minutes une goutte de solution de chlorhydrate de métaphénylène-diamine à 10 0/0 avec quelques gouttes d'eau et une goutte d'eau

oxygénée, on obtient une coloration rouge carmin très marquée.

Cette réaction, très sensible, permet de déceler moins de 5 millièmes de milligramme d'eau oxygénée dans une goutte d'eau. Elle est surtout nette lorsqu'il y a peu d'eau oxygénée et doit être effectuée après dilution si le liquide essayé est trop concentré.

Elle est masquée par la présence des azotites qui, comme on le sait, colorent le réactif en jaune.

On peut alors la modifier de la manière suivante et elle devient beaucoup plus caractéristique, absolument indépendante de la présence des azotites, tout en étant presque aussi sensible et elle ne nécessite plus la dilution préalable du liquide s'il est trop chargé en bioxyde d'hydrogène.

On met, dans un tube, quelques gouttes d'eau oxygénée, 1 ou 2 gouttes de chlorhydrate de métaphénylènediamine et 1 centimètre cube d'ammoniaque, puis on fait bouillir pendant quelques minutes. Le mélange, d'abord incolore, devient peu à peu d'un beau bleu d'autant plus foncé qu'il y a plus d'eau oxygénée. La couleur bleue passe au rouge par l'addition de quelques gouttes de lessive concentrée de soude ou de potasse.

Il importe de faire bouillir assez longtemps le liquide si l'on veut obtenir ces réactions avec toute leur netteté, car elles ne sont pas instantanées, même à chaud.

A propos de cette note, je dois faire remarquer que dans la recherche de l'eau oxygénée par la solution molybdosulfurique, telle que je l'ai indiquée (*Bull. de la Soc. chim.*, 3e série, t. 3, p. 797, il importe de préparer ce réactif avec une solution toute récente de molybdate d'ammoniaque à 10 0/0 qu'on mélange avec son volume d'acide sulfurique concentré et pur. Cette solution se conserve indéfiniment; elle devient le plus souvent légèrement bleuâtre au bout de peu de temps sans que cette teinte, qui atteint d'ailleurs très vite son summum d'intensité, nuise en rien à la sensibilité du réactif; en effet, pour l'emploi, on en chauffe quelques centimètres cubes dans un tube, le liquide redevient alors incolore et si l'on vient à l'additionner de quelques gouttes d'eau oxygénée, il prend la belle coloration jaune que j'ai signalée.

N° 31. — Fabrication industrielle de l'acide lactique; par M. Georges JACQUEMIN.

La production de l'acide lactique et du lactate de chaux par fermentation est décrite dans les ouvrages de chimie, et a fait le sujet de nombreux travaux particuliers.

Mais, comme le fait remarquer M. Duclaux, dans son résumé de

l'état de la science sous ce rapport, en 1887 (*Encyclopédie chimique*, Frémy), tous ces procédés étaient longs et peu sûrs. « Quand ils aboutissaient, ajoute-t-il, ils ne donnaient que l'acide lactique perdu dans un mélange complexe, du milieu duquel on le retirait péniblement et avec pertes. Voilà pour la pratique. »

Ces observations sont très justes. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner si l'acide lactique et les lactates ne sont pas sortis du domaine des préparations pharmaceutiques, s'ils n'ont pu jusqu'à présent figurer dans la grande industrie, et conquérir une place légitime et un bon rang au milieu des acides organiques dont on utilise journellement les applications. Cette incertitude dans le rendement de l'acide lactique et de ses dérivés, qui a empêché sa production de devenir industrielle, tient, en effet, à des vices de procédés, que je vais résumer :

Les uns introduisent dans le moût sucré par la glucose des quantités de caséine, ou de fromage avarié, hors de proportion avec la somme d'azote nécessaire à l'alimentation de la levure lactique, ce qui détermine de nouvelles formations et complique l'extraction; d'autres ne se préoccupent pas des ferments concurrents que peuvent apporter soit l'air, soit le fromage, soit les autres matières destinées à engendrer la fermentation, ce qui amène une fermentation simultanément alcoolique, et souvent acétique, propionique ou butyrique, ce qui abaisse singulièrement le rendement en acide lactique. Il en est même qui, méconnaissant la nature aérobie du ferment lactique, réclament comme caractéristique de leur procédé, l'absence de l'air, et la présence seule de l'acide carbonique dans l'atmosphère de la cuve de fermentation, ce qui empêche le ferment lactique de se développer, ce qui constitue une condition absolument contraire à sa vie, ce qui favorise l'existence des ferments anaérobies, et, en particulier, le vibrion ou ferment butyrique.

L'application d'un tel procédé vicieux ne peut donner qu'un mélange d'acides lactique et butyrique, et quelquefois même, si la fermentation dure trop de temps, rien que de l'acide butyrique.

Mon procédé, que je vais décrire, diffère de tous les précédents, ainsi que toute personne compétente le reconnaîtra par la comparaison.

Préparation du moût sucré fermentescible. — Pour que le ferment lactique puisse évoluer, ou se multiplier, ou vivre aisément en accomplissant toutes ses fonctions, il faut qu'il ait à sa portée des matières sucrées, azotées et salines pour aliments, et que le milieu reste constamment neutre et convenablement aéré. Je lui

fournis ses aliments par la saccharification diastasique du malt, dans des conditions de travail qui peuvent se confondre avec celles de la brasserie, sauf que je maintiens la température du brassage plus longtemps à 50° C., afin d'obtenir plus de maltose et de réduire au minimum la quantité de dextrine. J'élève ensuite successivement les températures jusqu'à 60°, 63° et 65°, et je pousse ensuite à l'ébullition pour éliminer un surcroît de matière azotée, et surtout pour tuer les ferments de toute nature qu'apportent le malt, et en général tous les grains.

Ce brassage me donne un moût sucré, contenant des matières albuminoïdes ou azotées et des matières salines riches en phosphates.

Ces substances alimentaires azotées et minérales étant plus que suffisantes pour la vie du ferment, j'augmente le volume du moût fermentescible par une addition d'un liquide sucré au maltose, ou au glucose, ou au jus de betteraves déféqué. On peut d'ailleurs, et je le conseille, faire concourir le malt à la saccharification de matières amylacées quelconques ou de riz, de maïs, etc., et obtenir ainsi un moût au prix le plus bas possible. Lorsque la fabrique d'acide lactique et de lactates sera adjointe à une brasserie ou à une fabrique de vin d'orge, il suffira d'employer les eaux de lavages des drèches pour recueillir une quantité suffisante de matières azotées et minérales, et de compléter par l'une ou l'autre des substances sucrées citées plus haut.

Le moût, qu'il n'est pas nécessaire de refroidir au-dessous de 45° C., est introduit dans la cuve de fermentation, et reçoit alors un carbonate quelconque destiné à maintenir sa neutralité, puis le ferment lactique pur.

Culture du ferment lactique. — J'obtiens le ferment lactique par les procédés Pasteur ou autres, et je l'élève et le multiplie dans des ballons Pasteur, contenant du moût d'orge stérilisé, additionné de carbonate de chaux pur et stérilisé, puis dans des bonbonnes, pour l'envoyer de là dans les cuves de fermentation. Ce ferment devra être observé au microscope à chaque phase de sa multiplication, et ne servir à l'ensemencement du moût qu'après qu'on se sera assuré de sa pureté.

Élevé dans des vases permettant l'accès d'un air purifié et par conséquent exempt de tout germe, sa production à l'état de pureté ne présente aucune difficulté.

Marche de la fermentation. — L'atelier de fermentation peut être représenté par une salle chauffée à la température de 45°, dans laquelle sont disposés des cuves ou même des foudres de

fermentation. Mais la température convenable peut être communiquée directement aux vases de fermentation par n'importe quel système de circulation de vapeur à travers des serpentins, ou par des thermosiphons dans une salle à température ordinaire ; mais, dans ce cas, chaque cuve ou foudre sera muni d'un thermomètre pénétrant à une certaine hauteur du liquide.

La fermentation peut s'effectuer en cuves ouvertes, mais que l'on doit avoir soin de recouvrir d'un double de toile serrée, qui retiendra les poussières atmosphériques sans gêner l'accès de l'air et le dégagement d'acide carbonique. Il convient mieux de se servir de cuves fermées hydrauliquement par un couvercle dont les rebords s'engagent dans une auge annulaire. De ce couvercle part un tube à dégagement d'acide carbonique qui se recourbe et descend le long de la cuve, formant ainsi un siphon à gaz. D'autre part, le couvercle est traversé par un tube venant affleurer à l'autre extrémité presqu'au niveau du liquide, et permettant à l'air de venir remplacer l'acide carbonique qui s'écoule. Ce tube part d'une boîte de coton stérilisé qui retient les poussières atmosphériques. Il est pourvu d'un robinet dont voici l'utilité : au début de la fermentation, le robinet étant fermé, l'acide carbonique s'échappe par le tube-siphon, et une fois l'écoulement de ce gaz plus lourd que l'air établi, on ouvre le robinet, qui permet à l'air de rentrer sans que l'écoulement du gaz carbonique cesse de continuer.

Il est bon, en outre, de pourvoir la cuve d'un tube plongeant jusque vers la partie inférieure, par lequel on injectera au moins deux fois par jour de l'air, filtré au préalable sur coton stérilisé, et qui sortant par une pomme d'arrosoir ou par des tubes perforés de trous, sera distribué régulièrement dans toute la masse en fermentation.

Enfin, la fermentation pourra être établie dans des foudres ordinaires pour lesquels on adoptera le même dispositif décrit pour les cuves fermées, afin de régler de même le dégagement de l'acide carbonique, et l'arrivée de l'air et le barbotement de l'air pur dans la masse en fermentation.

La fermentation peut être considérée comme terminée au bout de cinq à six jours, si la température favorable a été bien maintenue. D'ailleurs, pour s'en assurer, il suffit de fermer le robinet du tube ascendant et de faire affleurer l'eau d'une terrine à l'extrémité du tube-siphon descendant ; on constatera s'il y a ou non barbotement du gaz.

Extraction du lactate de chaux.—L'extraction du lactate de chaux est un peu gênée par la présence des matières albuminoïdes qui

n'ont pas été consommées par le ferment. Je produis une défécation en précipitant ces matières azotées par quantité suffisante de tannin, ou d'extrait de chêne, de châtaignier, ou de toute autre matière astringente tannifère.

La filtration donne des liquides clairs, qui, par évaporation, laissent cristalliser le lactate de chaux, et ce lactate est absolument inodore de premier jet.

L'extraction de l'acide lactique, ou la production des divers lactates en partant du lactate de chaux, est connue ; je n'ai donc pas à y insister.

Dans une prochaine note, je décrirai les applications industrielles nouvelles que j'ai entrevues et fait expérimenter pour l'acide lactique, et j'indiquerai celles que je propose pour divers lactates.

N° 32. — Sur le dédoublement du phosphate monocalcique par les acétates ; par M. H. CAUSSE.

Dans une solution de phosphate monocalcique additionnée d'acide acétique, quelques gouttes d'une solution d'acétate de potasse déterminent un trouble, suivi d'une cristallisation de phosphate bicalcique.

La réaction réussit également avec l'acétate de soude et celui d'ammoniaque.

Pour obtenir le phosphate bicalcique, on dissout 50 grammes de phosphate monocalcique dans de l'eau distillée, on ajoute 25 grammes d'acide acétique cristallisable, et, dans la solution filtrée amenée à 1 litre, on verse quelques centimètres cubes d'une solution concentrée d'acétate de potasse.

Immédiatement un trouble se produit, et, après quelques jours, il se forme un dépôt cristallisé. Les cristaux séparés du liquide sont essorés et séchés à l'air, puis lavés.

Ainsi obtenu, le phosphate bicalcique se présente sous la forme de lamelles rhomboïdales groupées en rosette. Elles ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Eau de cristallisation et de constitution.	Acide phosphorique.	Chaux.
	25.71	41.20	32.65
	25.79	41.60	»
Acide acétique d'interposition.....	0.35	»	»
Moyennes.....	26.10	41.40	32.65

Ces chiffres s'accordent avec la formule du phosphate bicalcique à 2 molécules d'eau de cristallisation $PO^4.CaH.2H^2O$.

Le même phosphate s'obtient par un procédé différent, mais singulier en raison de la quantité d'acide chlorhydrique mis en œuvre, et qui devrait s'opposer à toute formation de phosphate bicalcique.

On mélange 1500 centimètres cubes d'une solution de phosphate de soude saturée à froid avec 400 centimètres cubes d'une solution de chlorure de calcium ; on ajoute 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, et, dans ce milieu très acide, l'addition de quelques gouttes d'acétate de potasse déterminera la formation d'une brillante cristallisation de phosphate bicalcique en cristaux rhomboïdaux analogues aux précédents.

N° 33. — Nouvelle méthode sur les analyses d'eaux par les procédés hydrotimétriques ; par M. Charles LEPIERRE.

Plusieurs méthodes ont été successivement proposées pour déterminer rapidement les sels alcalino-terreux et l'acide carbonique que les eaux douces renferment en dissolution. La plupart de ces procédés sont basés sur la double décomposition entre les sels dissous et le savon en solution alcoolique, la fin de la réaction étant indiquée par la formation d'une mousse persistante. On appelle degré hydrotimétrique le poids d'un certain composé alcalino-terreux qui est décomposé par un certain volume de liqueur savonneuse. Le degré hydrotimétrique ayant des valeurs différentes, suivant les pays, les solutions alcooliques de savon auront donc également des compositions différentes.

En Allemagne, un degré hydrotimétrique correspond à un centigramme d'oxyde de calcium anhydre par litre d'eau ; en Angleterre, le degré correspond à une partie de carbonate de calcium dissoute dans 70000 parties d'eau, soit $0^{gr},0143$ par litre.

Examinons maintenant le degré hydrotimétrique français, d'après le procédé connu de Boutron et Boudet. Tout d'abord nous devons constater qu'à ce sujet, une véritable confusion règne dans un grand nombre de traités de chimie, qui considèrent ce degré comme correspondant à un centigramme de carbonate de calcium par litre, ce qui est contraire aux données établies par les auteurs de la méthode qui, il faut le remarquer du reste, n'ont jamais interprété ainsi leur degré hydrotimétrique. En effet, Boutron et Boudet ont établi leur procédé sur les bases suivantes :

Préparer une solution de savon telle que 22 degrés hydrotimé-

triques correspondent à 1 centigramme de chlorure de calcium dissous dans 40 centimètres cubes d'eau, c'est-à-dire que 1 degré hydrotimétrique représente $0^{gr},0114$ $CaCl^2$ par litre (voir *Hydrotimétrie* de Boutron et Boudet, p. 28). D'après les mêmes auteurs, 1 degré hydrotimétrique correspond aussi à 1 décigramme de savon de sodium par litre. Si maintenant nous établissons le rapport qui existe entre 1 degré hydrotimétrique calculé en $CaCl^2$, soit $0^{gr},0114$ par litre, et la valeur du même degré en carbonate de calcium, nous obtenons $0^{gr},0103$ environ, soit 1 partie $CaCO^3$ dans 97100 parties d'eau, et non pas 1 partie dans 100000 parties d'eau, comme beaucoup d'auteurs l'ont écrit.

Par conséquent, pour transformer les degrés anglais et allemands en degrés français, il nous faut modifier un peu les nombres adoptés jusqu'à ce jour :

		VALEUR ADOPTÉE en grammes par litre d'eau. — Calculée en CO^3Ca.	VALEUR RÉELLE en grammes par litre d'eau. — Calculée en CO^3Ca.
Degré français.....	$CaCO^3 = 0,01$	0,01	0,0103
Degré anglais.....	$CaCO^3 = 0,0143$	0,0143	0,0143
Degré allemand.....	$CaO = 0,01$	0,01785	0,01785

On admettait, en calculant d'après la première colonne, que

1 degré français (1°)..... { 0°,56 allemand / 0°,70 anglais

En calculant, au contraire, d'après la deuxième colonne, on voit que

1 degré français..... { 0°,577 français / 0°,72 anglais

et que

1 degré anglais..... 1°,387 français
1 degré allemand..... 1°,733 français

D'autre part, si on considère la composition chimique des savons commerciaux, on voit que celle-ci est très variable et que, par exemple, la proportion d'eau peut y varier de 9 0/0 jusqu'à 75 0/0. Il en résulte que ce n'est pas une expression heureuse que de dire que 1 degré hydrotimétrique correspond à 1 décigramme de savon par litre, car quoique Boutron et Boudet aient choisi pour leurs

essais un savon de Marseille renfermant 30 0/0 d'eau, si l'on veut tirer de la connaissance des degrés hydrotimétriques une application aux industries qui emploient le savon, il faut faire une analyse préalable des savons employés.

En résumé, le degré hydrotimétrique Boutron et Boudet ne représente ni une notion simple ni bien définie, soit que nous considérions sa valeur en un sel calcique, soit que nous la considérions en savon.

Examinons maintenant le mode opératoire de ce même procédé. La burette employée dans le procédé hydrotimétrique est un appareil dont la graduation est assez compliquée, ce qui la rend quelquefois d'un emploi et surtout d'une compréhension difficile pour les étudiants en chimie. Si l'appareil se casse, il n'est pas facile de le remplacer; en outre, sa manipulation, comme celle de toutes les burettes de la même forme, n'a rien de commode, car même avec une grande habitude, il est impossible de ne pas perdre un peu de la liqueur savonneuse, soit par le doigt qui en ferme l'orifice, soit parce que la goutte qui reste dans la branche de sortie, au lieu de revenir à l'intérieur, s'écoule le long des parois extérieures. Je ne parle pas de l'échauffement de la liqueur alcoolique par la main de l'opérateur, ce qui n'est pas négligeable, étant donné le coefficient de dilatation de l'alcool. Péligot avait signalé cette cause d'erreur et avait même proposé de tenir la burette avec une petite pince en bois.

Toutes ces causes d'erreurs sont d'autant plus importantes que le volume de savon représenté par 1 degré hydrotimétrique Boutron et Boudet étant à peine de un peu plus d'un dixième de centimètre cube (exactement $0^{cc},104$), il est très facile, dans les différents essais hydrotimétriques, de faire des erreurs de 2 ou 3 degrés.

Ces différentes considérations, basées à la fois sur la valeur peu définie du degré hydrotimétrique et sur les causes d'erreur de la manipulation, nous ont conduits à modifier ainsi le procédé hydrotimétrique :

Théorie. — Le corps qui nous sert pour déterminer la valeur de la solution de savon est le chlorure de calcium fondu, à raison de $0^{gr},25$ par litre d'eau distillée (comme dans le procédé Boutron). Nous employons 100 centimètres cubes de cette solution, soit $0^{gr},025$ $CaCl^2$. La solution de savon employée est telle que 25 centimètres cubes décomposent les 25 milligrammes de $CaCl^2$ contenus dans 100 centimètres cubes d'eau ; c'est-à-dire que 1 centi-

mètre cube de solution de savon décompose 1 milligramme de chlorure de calcium dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, ce qui correspond à 1 centigramme de $CaCl^2$ dissous dans 1 litre d'eau. Il s'en suit que notre degré hydrotimétrique représente *le nombre de centigrammes de sels calcaires* calculés en chlorure de calcium que *l'eau renferme par litre*, et le degré hydrotimétrique sera indiqué par *le nombre de centimètres cubes* de solution de savon utilisé.

En résumé, le nombre de centimètres cubes employé indiquera le nombre de centigrammes de $CaCl^2$ par litre. L'analogie entre les mots représentant les mesures de volume et de poids rend le procédé moins sujet aux fausses interprétations, car la loi mnémonique en est très simple.

Pratique du procédé. — 1° *Solution de chlorure de calcium.* — Nous ferons remarquer que le commerce fournissant du chlorure sec parfaitement pur, il suffit de le fondre à basse température et de le peser dans un petit flacon pèse-filtres ; on obtient ainsi des solutions limpides, le chlorure de calcium ne se transformant en oxychlorure par perte de chlore que lorsque la température est bien plus élevée que le point de fusion du chlorure ; il n'est donc pas utile de recourir au nitrate de baryum pour établir la valeur de la solution de savon.

2° *Solution de savon.* — Il nous faut une solution de savon dont 1 centimètre cube précipite 1 milligramme de $CaCl^2$ dissous dans 100 centimètres cubes. Pour obtenir cette solution de savon, nous dissolvons de 10 à 11 grammes de savon amygdalin, séché à la température ordinaire, dans 1 litre d'alcool à 65-70° Gay-Lussac ; cette solution, directement employée (après filtration toutefois, si cela est nécessaire) neutralise presque exactement les 100 centimètres cubes de $CaCl^2$ employés dans nos essais. Il arrive même que si on emploie 10 grammes de savon médicinal commercial bien sec, préparé à l'huile d'amandes douces, après dissolution dans 1 litre d'alcool à 70° (la solution est donc à 1 0/0), on obtient des solutions exactement normales. Il résulte de ce fait que 10 parties de ce savon décomposent exactement 1 partie de chlorure de calcium. En effet, puisque la dissolution contient 10 grammes de savon par litre, chaque centimètre cube en renferme 1 centigramme qui décompose 1 milligramme de $CaCl^2$ dissous dans 100 centimètres cubes d'eau. Là encore nous notons une très grande simplicité résultant d'une heureuse coïncidence.

Cette solution de savon a encore l'avantage de rester toujours

limpide ; des solutions conservées plusieurs mois et exposées aux variations de la température ambiante ne se sont jamais troublées ; le contraire, comme on le sait, arrive avec les solutions hydrotimétriques ordinaires, et il faut chaque fois en redéterminer le titre.

3° *Mode opératoire.* — On mesure 100 centimètres cubes de la solution de $CaCl^2$ (25 milligrammes du sel), soit à l'aide d'un ballon gradué de 100 centimètres cubes, soit à l'aide d'un flacon portant un trait circulaire au volume 100 centimètres cubes. Nous préférons le ballon gradué comme donnant des résultats bien plus exacts, étant donné le ménisque du liquide dans ce dernier.

La burette que nous employons est une simple burette de Mohr à robinet de 50 centimètres cubes, graduée en cinquièmes ou en dixièmes de centimètre cube, et qui se trouve dans tous les laboratoires.

Il faut employer 2 centimètres cubes de la solution de savon pour produire la mousse persistante dans 100 centimètres cubes d'eau distillée. Pour faire facilement la correction, il suffit, une fois pour toutes, de ménager par un trait au diamant un volume de 2 centimètres cubes compté en dehors de la graduation, depuis la division O de la burette, et remplir jusqu'à ce trait avec la liqueur savonneuse. Très souvent les eaux distillées des laboratoires nécessitent 3 à $3^{cc},5$ pour produire la mousse ; si on doit employer ces eaux dans les analyses, on doit tenir compte de ce degré hydrotimétrique.

On fait tomber la liqueur savonneuse, pour un premier essai, centimètre cube par centimètre cube ; on répète l'essai sur 100 autres centimètres cubes de solution de $CaCl^2$ en versant vers la fin par dixième de centimètre cube.

On emploie pour chaque essai 20 à 25 centimètres cubes de savon ; si la liqueur ne donne pas immédiatement 25 centimètres cubes, il est facile de la ramener à ce titre par l'addition d'alcool à 70°. Nous avons déjà fait remarquer que le savon médicinal séché à l'air fournissait la plupart du temps une solution presque exacte. Les 25 milligrammes de $CaCl^2$ contenus dans la prise d'essai de 100 centimètres cubes et correspondant à 25 centigrammes par litre, sont donc précipités par 25 centimètres cubes de savon.

Pour faire l'analyse d'une eau on prendra 100 centimètres cubes de cette eau et on fera l'expérience comme ci-dessus ; ainsi que

pour les autres procédés, si l'eau est trop calcaire ou trop magnésienne, il se forme des grumeaux; dans ce cas, il faut diluer l'eau de la moitié ou du quart, ou plus encore, jusqu'à ce que le savon ne donne plus qu'un trouble opalescent.

Si l'on veut déterminer les proportions de carbonate de calcium, d'anhydride carbonique et de sels de magnésium, on soumet l'eau aux quatre essais indiqués par Boutron et Boudet, c'est-à-dire : 1° degré total; 2° degré après précipitation des sels de calcium par l'oxalate d'ammonium; 3° degré après ébullition, qui a pour effet de chasser CO^2 et de précipiter $CaCO^3$; 4° enfin degré après précipitation du calcium, non séparé par l'ébullition, à l'aide de l'oxalate.

Pour la précipitation du calcium par l'oxalate d'ammonium, nous proposons une solution au cinquantième dont on emploiera 5 centimètres cubes pour chaque essai de 100 centimètres cubes d'eau; on a ainsi 1 décigramme d'oxalate cristallisé, quantité presque toujours suffisante pour précipiter les sels de calcium d'une eau, car ce poids correspond à 78 milligrammes de $CaCl^2$; or, 78 milligrammes de $CaCl^2$ dissous en 100 centimètres cubes représentent une eau très chargée de sels.

Le tableau ci-dessous permettra de calculer les proportions des différents sels de calcium et de magnésium correspondant à 1 degré.

Valeur en grammes pour 1 litre d'eau de 1 degré des corps ci-dessous.

$CaCl^2$	0,01	MgO	0,0036
CaO	0,0050	$MgSO^4$	0,0108
$CaSO^4$	0,0122	$MgCO^3$	0,00765
$CaCO^3$	0,009	CO^2	0,008
$MgCl^2$	0,00856	ou 4cc en volume	

Il était nécessaire de soumettre notre méthode d'analyse à l'expérience directe en expérimentant sur des mélanges de composition connue; c'est ce que nous avons fait pour différents sels de calcium et de magnésium, et à ce sujet nous ferons les remarques suivantes.

Sels de calcium. — Nos essais ont été faits avec des solutions de $CaCl^2$, de $CaSO^4$ et de bicarbonate purs; les résultats sont exactement les mêmes pour tous ces sels. Nous avons ainsi vérifié que les volumes de liqueur savonneuse ne sont pas exactement

proportionnels à la teneur en sel calcaire ou magnésien, même en employant le procédé Boutron et Boudet; MM. Faist et Knauss ayant déjà fait cette remarque, avaient construit une table pour permettre la correction. Voici à ce sujet le résultat de nos expériences, que l'on peut consigner, soit sous forme de tableau, soit sous forme de courbe; ce dernier moyen a l'avantage d'indiquer la correction à faire par simple lecture si on construit la courbe sur un papier quadrillé.

CENTIGRAMMES de $CaCl^2$ par litre.	CENTIMÈTRES CUBES de solution de savon.		DIFFÉRENCE en centimètres cubes.
	Théorie.	Pratique.	
2,5	2,5	3,9	1,4 en plus.
5	5	6,5	1,5 —
10	10	11,5	1,5 —
15	15	16	1 —
20	20	20	0
25	25	25	0
30	30	30	0
35	35	34	1 en moins.
40	40	37	3 —
45	45	41	4 —

L'examen de la courbe ou du tableau montre que, dans les conditions où nous nous plaçons, la solution de savon est exactement proportionnelle aux sels calcaires entre 20 et 30 degrés hydrotimétriques. La différence s'accentue à partir de 35°, mais on se trouve alors en présence d'une eau qu'il est nécessaire de diluer, et on rentre dans le cas où la proportionnalité existe presque.

Un grand nombre d'expériences faites sur une solution de sulfate de calcium, correspondant à notre solution normale de chlorure de calcium nous ont montré que la courbe ne diffère pas par la substitution de $CaSO^4$ à $CaCl^2$.

Nous avons également déterminé à nouveau quelle devait être la correction à faire dans le troisième essai pour tenir compte du carbonate de calcium qui reste en dissolution. Plusieurs expériences faites en saturant d'anhydride carbonique une solution d'eau de chaux pure, faisant bouillir et filtrant, ont montré que 3 centimètres cubes 3 dixièmes à 3 centimètres cubes 5 dixièmes de savon sont nécessaires pour décomposer le CO^3Ca dissous, ce qui correspond à une solubilité de 3 centigrammes par litre environ, à 15°.

Enfin nous indiquerons nos expériences sur les sels de magnésium, chlorure, sulfate et bicarbonate. Wanklyn et Chappmann ont avancé que la précipitation complète des sels de magnésium exigeait une fois et demie autant de liqueur savonneuse que pour la précipitation de la quantité équivalente de sels de calcium. Dans les conditions où nous nous sommes placés, nous avons toujours constaté la proportionnalité absolue entre les sels de magnésium et ceux de calcium.

En effet, si on prépare une solution de $MgCl^2$ pur dont 1 centimètre cube contienne $0^{mgr},856 MgCl^2$, ou bien une solution de $MgSO^4$ renfermant par centimètre cube $1^{mgr},081$ du sel anhydre, 1 centimètre cube de chacune de ces solutions correspond à 1 milligramme de chlorure de calcium et si on le mélange à de l'eau distillée pour faire 100 centimètres cubes, il doit être décomposé par 1 centimètre cube de la solution de savon. C'est bien ce que nous avons obtenu en employant des solutions renfermant des teneurs différentes de $MgCl^2$ ou $MgSO^4$; c'est ce que nous réunissons dans le tableau suivant :

CENTIMÈTRES CUBES de solution magnésienne.	CENTIGRAMMES PAR LITRE.			CENTIMÈTRES CUBES de savon employé.
	$MgCl^2$.	$MgSO^4$.	Calculée en $CaCl^2$.	
5	4,28	5,40	5	6,5
12,5	10,7	13,5	12,5	14
25	21,4	27,0	25	25
30	25,68	32,43	30	30,1

Si on consulte la table dressée pour les sels de calcium, on verra que c'est exactement la même courbe qui représenterait les deux genres de phénomènes.

Cependant nous devons faire quelques remarques sur la détermination des sels de magnésium. Si nous prenons une solution renfermant pour 100 centimètres cubes $21^{cgr},4$ de $MgCl^2$, c'est-à-dire la quantité correspondant à 25 centigrammes de $CaCl^2$, en versant peu à peu la solution de savon on constate, après l'addition de 8 à 9 centimètres cubes la formation d'un précipité floconneux plus léger que le liquide au sein duquel il se forme et se réunissant, par conséquent, à la partie supérieure; cela pourrait faire croire à une précipitation complète par suite de la formation d'une sorte de mousse. Il n'en est rien, car, après filtration du liquide, celui-ci précipite encore par le savon et donne toutes les réactions des sels

de magnésium. Si au lieu de filtrer on continue à ajouter du savon, on remarque que le précipité cesse d'être floconneux, remonte plus difficilement vers la partie supérieure et devient cristallin; enfin dans l'expérience ci-dessus après avoir employé exactement 25 centimètres cubes de savon, le précipité n'est plus du tout floconneux, le liquide est opalescent et la mousse se forme normalement. Le liquide, filtré plusieurs fois jusqu'à ce qu'il soit clair, agité produit la mousse immédiate et ne renferme plus de magnésium.

Des expériences du même genre répétées avec des solutions de chlorure ou de sulfate de magnésium contenant des quantités plus ou moins grandes de ces sels, ont présenté la même série de phénomènes chaque fois que la teneur a été supérieure à 20 centigrammes par litre; au contraire, quand cette quantité est inférieure, le dosage est très régulier, c'est-à-dire que le liquide reste trouble sans séparation de précipité floconneux et, par conséquent, devient alors en tous points semblable au dosage des sels de calcium.

On doit, en outre, remarquer que les sels de magnésium existent dans les eaux naturelles en assez petites proportions pour que les phénomènes indiqués plus haut pour les solutions contenant au-dessus de 20 centigrammes par litre ne puissent avoir lieu, et nous n'avons indiqué ces expériences que dans le cas où l'on aurait à déterminer une eau très riche en sels magnésiens.

En résumé, le dosage des sels de magnésium est le même que celui des sels de calcium, et la proportionnalité entre les sels de ces deux métaux subsiste contrairement aux indications de Wanklyn et Chappmann.

Pour donner une contre-épreuve de ce que nous avançons, nous avons fait un grand nombre d'essais avec des solutions connues de chlorure et sulfate de calcium mélangées à des solutions de chlorure et sulfate de magnésium; quelques-unes de ces expériences, résumées ci-dessous, montrent que les sels de magnésium n'exigent pas plus de savon que le poids équivalent des sels de calcium; les solutions des différents sels étaient équivalentes à 1 milligramme de $CaCl^2$ par centimètre cube pour plus de simplicité.

TABLEAU

MÉLANGE I (pour 100cc).			MÉLANGE II (pour 100cc).		
	SAVON EMPLOYÉ.			SAVON EMPLOYÉ.	
	Théorie.	Pratique.		Théorie.	Pratique.
25cc $CaCl^2$.....	25	»	15cc $CaSO^4$.....	16	»
10cc $MgCl^2$.....	11,5 (1)	»	10cc $CaCl^2$.....	11,5	»
65cc H^2O.....	»	»	5cc $MgSO^4$.....	6,5	»
	36,5	36,6		34,0 (1)	34,2

(1) Consulter la courbe.

Comme conclusion de notre travail, nous proposons cette nouvelle méthode, parce qu'elle nous semble présenter des avantages sur celles employées en France jusqu'à ce jour, en ce qu'elle définit mieux la valeur du degré hydrotimétrique, dont la définition devient très claire, et en ce qu'elle simplifie le mode opératoire, tout en augmentant la sensibilité des réactions. Nous avons profité de cette étude pour réfuter une opinion concernant les sels de magnésium et pour vérifier certains résultats.

Pour terminer, nous donnerons la valeur de notre degré hydrotimétrique comparé aux degrés étrangers :

1 degré français.....	0°,5	allemand
	0°,636	anglais
1 degré anglais.....	1°,586	français
1 degré allemand.....	2°	français (exactement 1°,983)

(Travail fait à l'École industrielle de Coimbra, Portugal).

N° 34. — Sur une propriété curieuse du soufre; par M. Charles LEPIERRE.

Afin de montrer, dans des expériences de cours, que le soufre fondu à 115° environ pouvait être coulé dans du carton, nous avions employé une carte de visite dont les bords étaient relevés, les caractères lithographiés étant à l'intérieur; après y avoir versé le soufre fondu et laissé complètement refroidir, nous cherchâmes à séparer la carte du soufre solidifié; nous vîmes alors que les lettres étaient très nettement imprimées sur la couche de soufre, à l'envers, bien entendu. Pour retirer le papier adhérent nous avons lavé à grande eau en frottant énergiquement sur la surface

plane du soufre, sans que l'impression s'effaçât pour cela : le papier disparaît, mais l'imprimé reste.

Nous avons alors répété cette expérience un grand nombre de fois en soumettant à l'action du soufre fondu des caractères de différentes origines. Nous avons toujours obtenu des résultats très nets, c'est-à-dire que les caractères, dessins, etc., sont imprimés négativement par le soufre d'une façon si parfaite que les frictions et les lavages énergiques ne suppriment pas les traits. Aussi pouvons-nous dire que quelle que soit la substance employée, le soufre la reproduit fidèlement par exemple, le crayon ordinaire de graphite, les crayons de couleurs, l'encre à écrire, les encres typographiques, l'encre de Chine, les encres lithographiques de couleur ou non, les encres authographiques, etc.

C'est une collection de ces différentes reproductions que nous avons eu l'honneur d'envoyer à la Société chimique. La finesse de la reproduction est proportionnée à celle de la gravure ou de la typographie, par exemple certaines cartes géographiques sont reproduites avec une exactitude remarquable.

L'épreuve qui sert dans l'opération est en général abimée par les lavages; cependant, en employant certains papiers, nous avons obtenu des reproductions sans que le positif fût perdu pour cela.

Cette propriété du soufre n'a pas encore été indiquée, du moins à notre connaissance. Nous ne savons quelle explication on pourra en donner si ce n'est celle d'un contact intime entre les molécules du soufre en solidification et les particules du papier. L'action pure et simple de la chaleur ne nous paraît pas suffisante, car si elle pouvait expliquer la reproduction des caractères typographiques ou lithographiques obtenus avec des encres contenant un corps gras ou résineux, elle serait impuissante à expliquer cette propriété curieuse dans les cas de la reproduction de l'encre ordinaire, de l'encre de Chine, du crayon, etc.

Peut-être ce procédé si simple de reproduction pourra-t-il recevoir quelques applications dans la gravure industrielle en faisant, par exemple, les dessins avec un certain crayon et attaquant la couche de soufre ainsi protégée dans quelques endroits par un réactif approprié. Nous laissons la solution de ce problème industriel aux soins des graveurs de profession, qui auront alors entre les mains un procédé qui, par sa simplicité, laissera bien loin derrière lui les procédés couramment employés.

Nous devons ici noter que nous avons été secondés dans ces

expériences par notre préparateur, M. Jean Rocha, à qui nous témoignons ici nos sincères remerciements.

(Travail fait à l'École industrielle de Coimbra, Portugal.)

N° 35. — Sur la formation des alcools supérieurs pendant la fermentation alcoolique; par M. L. LINDET.

Quand on examine les nombreux produits qui accompagnent l'alcool dans tous les liquides fermentés, on se trouve naturellement porté à rechercher quelle est l'origine de chacun d'eux. C'est ce que je me suis attaché à faire pour les bases (1) et pour le furfurol (2), et c'est ce que je me propose de faire pour les alcools supérieurs (propylique, isobutylique, amylique).

Dans cet ordre d'idées et avant de chercher à résoudre cette question, il était intéressant de savoir si ces alcools prenaient naissance au commencement ou à la fin de la fermentation, ou si cette fermentation en produisait, par rapport à la quantité d'alcool formé, des quantités constantes.

J'ai préparé un moût de grains en suivant les procédés des fabriques françaises de levure, c'est-à-dire en brassant dans des conditions déterminées des quantités égales de maïs, de seigle et de malt d'orge. Le maïs était cuit à 100° pendant une heure; la masse empesée, était refroidie jusqu'à 70° et additionnée à cette température de seigle et de malt, réduits en poudre. Le moût n'était donc pas stérilisé par la chaleur.

J'ai opéré sur 100 kilogrammes de grains, ce qui représentait $4^{hl},200$ de moût. Ce moût, refroidi à 20°, placé dans une cuve ouverte, a été additionné d'acide sulfurique, de façon à ce que l'acidité, mesurée en SO^4H^2, soit de $2^{gr},6$ par litre, et mis en levain au moyen de 750 grammes de levure, spécialement choisie à l'usine de Maisons-Alfort. La fermentation a duré de trente-cinq à trente-huit heures.

La température s'est élevée de 20 à 27° pour revenir à 20° C. L'acidité n'a pas augmenté pendant la fermentation. L'opération peut donc être considérée comme normale et ayant été effectuée dans les conditions industrielles.

Quatorze heures après la mise en levain, j'ai prélevé 150 litres de moût, que j'ai distillé dans un alambic-brûleur que M. Egrot a bien voulu mettre à ma disposition, et j'ai obtenu ainsi un flegme marquant 24° G. L. J'ai obtenu un deuxième, puis un troisième,

(1) *C. R.* t. **106**, p. 280.
(2) *C. R.* t. **111**, p. 236; *Soc. chim.*, 3e série, t. **5**, p. 20.

puis un quatrième flegme, de densité analogue en distillant 110 litres de moût, vingt heures après la mise en levain; 80 litres de moût, trente-huit heures après la mise en levain, c'est-à-dire au moment où la fermentation venait d'être terminée et enfin vingt-quatre heures après ce dernier prélèvement. Le moût, au moment de chacune de ces distillations, contenait 1.84, 3.44, 6.27, 6.55 0/0 d'alcool.

Les quatre flegmes, marquant de 24 à 30°, ont été concentrés au moyen d'une colonne à plateaux métalliques, de façon à les amener à une densité de 70 à 73°, puis traités par le carbonate de potasse. Des quantités égales des alcools bruts ainsi déshydratés et représentant, dans chacun des cas, environ 2^{lit},700 d'alcool à 100°, ont été soumises à de nombreuses distillations fractionnées au moyen de tubes Lebel et Henninger. Ces distillations ont été, dans les quatre cas, conduites dans les mêmes appareils et en suivant une marche identique; et les résultats obtenus, relatifs à la quantité d'alcools insolubles dans l'eau, peuvent être considérés comme absolument comparatifs.

	Quantités d'alcools supérieurs 0/0 de l'alcool à 100° soumis à l'analyse.	Alcools supérieurs 0/0 de l'alcool formé pendant chaque période.
	cc	cc
0	0,00	0,36
14 heures après la mise en levain	3,64	0,54
20 heures — —	4,45	0,88
38 heures — —	6,44	14,07
24 heures après la fermentation	9,20	

Comme le montre ce tableau, la proportion d'alcools supérieurs formés au cours de la fermentation a sans cesse augmenté par rapport à l'alcool brut, contenu dans le moût; mais c'est principalement quand la fermentation a été terminée que l'on a vu cette proportion, qui jusque-là s'était maintenue au-dessous de 1 0/0, atteindre brusquement 14 0/0 de l'alcool formé pendant la période de vingt-quatre heures où le moût fermenté a été abandonné à lui-même.

Quelles conclusions convient-il de tirer de ces résultats? Nous ne saurions dire évidemment que la levure pure, végétant dans un moût stérilisé ne peut donner des alcools supérieurs (l'expérience de MM. Morin et Claudon (1) contredirait cette interprétation); mais il est impossible d'admettre que ces alcools supérieurs soient, pour

(1) *C. R.*, t. **104**, p. 1109.

la plus grande partie, les produits normaux de la fermentation, et fassent partie de ce que l'on a appelé l'équation alcoolique; s'ils provenaient de la décomposition régulière du sucre, on devrait à tout moment en retrouver dans le flegme semblable quantité.

Si ces alcools ne sont pas les produits directs de cette décomposition, ils peuvent être les produits de l'autophagie de la levure. On sait en effet, aujourd'hui par les travaux de MM. Pasteur, Béchamp, Nœgeli et Lœw, Schutzenberger et Destrem, Errera et Laurent, que la levure, au moment où elle ne trouve plus dans le moût qu'on lui présente le sucre, nécessaire à la vie du ferment, commence à consommer les réserves hydrocarbonée, le glycogène qu'elle a accumulé; les produits qui résultent de la décomposition de ce glycogène sont nombreux, et il est possible que parmi ces produits, les alcools supérieurs se rencontrent en quantité plus grande que pendant la fermentation normale.

Mais il est possible aussi (et cette interprétation me semble plus probable) que la plus grande partie des alcools supérieurs que j'ai rencontrés dans cette expérience soit due à l'action des organismes étrangers ou des levures étrangères, qui accompagnaient le levain industriel dont j'ai fait usage. La vie de ces organismes étrangers, étouffée au début par la vie de la levure, n'est devenue active qu'au moment où celle-ci n'a plus trouvé de sucre à sa disposition et qu'elle a commencé sa période de dégénérescence.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les malonates de lithium; G. MASSOL (*C.* R., 1890, t. **111**, p. 233). — La chaleur de neutralisation est la même à peu près ($12^{cal},66$ et $12^{cal},87$) pour le premier et pour le second équivalent de lithine.

Le *malonate acide de lithium* $C^3H^3LiO^4$ est anhydre, soluble dans l'eau.

Le *malonate neutre* $C^3H^2Li^2O^4$, également anhydre, est en masses blanches, cristallines, dures et cassantes. P. A.

Sur le malonate d'argent ; G. MASSOL (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 234). — Le malonate d'argent $C^3H^2Ag^2O^4$, obtenu par double décomposition entre le malonate de potassium et l'azotate d'argent, est une poudre blanche, légèrement jaunâtre, cristalline, altérable à la lumière.

Chauffé, il noircit légèrement, puis s'enflamme et brûle avec déflagration en laissant un résidu d'argent.

La chaleur de formation de ce sel à partir de l'acide dissous et de l'oxyde précipité est de $18^{cal},84$. P. A.

Sur la saponification des sulfones ; E. STUFFER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3226). — Dans une communication sur le sulfonal (diéthyl-sulfone-diméthylméthane), qui appartient à la classe des *disulfones* de la formule générale $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SO^2R\\SO^2R\end{matrix}$, Baumann a montré que ce composé faisait partie des combinaisons organiques les plus stables ; il n'est possible ni de le substituer ni de l'oxyder ; on peut le chauffer avec de la potasse en solution aqueuse ou alcoolique sans le modifier. Il était intéressant d'étudier si cette grande stabilité dépendait de la plus ou moins grande quantité des atomes de carbone liés au groupe sulfone. Les recherches ont été faites quantitativement en faisant bouillir la sulfone pendant dix heures avec une quantité mesurée de lessive de potasse normale, puis titrant l'excès. Elles ont porté sur les sulfones suivantes :

Diisopropyl-sulfone-diéthylméthane

$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SO^2.CH\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\\SO^2.CH\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\end{matrix}$$

feuillets brillants, fusibles à 97°.

Diisobutyl-sulfone-diméthylméthane

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SO^2.CH^2.CH\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\\SO^2.CH^2.CH\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\end{matrix}$$

cristaux incolores, fusibles à 64°.

Diisoamyle-sulfone-diméthylméthane

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SO^2.CH^2.CH^2.CH\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\\SO^2.CH^2.CH^2.CH\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\end{matrix}$$

cristaux incolores, fusibles à 72°.

Les trois disulfones en question ne sont absolument pas attaquées par l'alcali; le nombre des atomes de carbone liés au groupe sulfone est donc sans influence sur la stabilité du composé.

Les disulfones de la formule générale $H^2C(SO^2R)^2$ sont également stables vis-à-vis la potasse caustique en solution aqueuse ou alcoolique. Lorsqu'on les chauffe longtemps avec de l'éthylate de sodium, ils ne subissent qu'une très légère décomposition. L'étude de ces dérivés a porté sur le *diéthyl-sulfone-méthane* et sur le *diisobutyl-sulfone-méthane*.

Parmi les disulfones dans lesquelles les deux groupes sulfones sont liés à un seul atome de carbone, celles qui dérivent de l'éther acétylacétique se sont seules montrées jusqu'ici saponifiables; les deux groupes sulfones sont éliminés successivement à l'état d'acide sulfinique.

D'après les recherches faites jusqu'ici par l'auteur, toutes les di- et trisulfones dans lesquelles deux groupes sulfones sont liés à des atomes de carbone voisins, sont saponifiables.

Les disulfones alkyléniques appartenant à cette série perdent à la saponification un groupe sulfone seulement, comme Otto et Damköhler l'ont montré à propos de l'éthylène-disulfone.

L'éthyl-sulfone-sulfonal, dans lequel trois groupes « éthyl-sulfone » sont liés à deux atomes de carbone voisins, subit par la saponification une décomposition complète, dans laquelle trois molécules d'acide sulfinique sont éliminées.

De toutes ces recherches, il résulte d'une manière générale que la faculté de saponification des sulfones ne provient pas d'une constitution différente du groupe sulfone, mais qu'elle dépend : 1° de la position des groupes sulfones dans la molécule ; 2° de la présence, à côté des groupes sulfones, de certains autres groupes atomiques complexes.

Cette longue étude a donné à l'auteur l'occasion de préparer un grand nombre de sulfones dont on trouvera la description dans le travail original. F. R.

Action des chlorures acides sur les bases en présence d'alcali ; W. MARCKWALD (*D ch. G.*, t. **33**, p. 3207). — L'auteur a observé que le phosgène en solution dans le benzène réagit facilement avec des solutions aqueuses de bases additionnées d'un léger excès d'alcali pour saturer l'acide chlorhydrique.

On peut, de cette manière, préparer très facilement et avec des rendements théoriques les urées substituées. L'avantage de cette

méthode consiste en ceci que la totalité de la base peut être transformée en urée d'après l'équation

$$2AzH^2R + COCl^2 + 2NaOH = CO(AzHR)^2 + 2NaCl + 2H^2O,$$

tandis que, par l'action directe du phosgène sur la base, la moitié de celle-ci ne peut pas réagir, grâce à la formation de son chlorhydrate.

L'auteur a utilisé son procédé pour préparer les dérivés inconnus jusqu'ici de la *furylamine*.

Urée difurylique (sym.) $CO<^{AzH.CH^2.C^4H^3O}_{AzH.CH^2.C^4H^3O}$. — Cette substance cristallise le mieux dans le benzène bouillant, d'où elle se sépare en feuillets argentés, fusibles à 128° et possédant l'odeur des racines de la carlina acaulis.

Furyl-uréthane $C^4H^3O.CH^2AzH.COOC^2H^5$. — Il se présente sous la forme d'une huile d'une odeur agréable, qui distille vers 240° en se décomposant probablement, car elle prend une odeur repoussante due sans doute à la présence de furyl-carbimide.

F. R.

Action des chlorures acides sur les dérivés acides des amines; Amé PICTET (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3011). — Paal et Otten ont cherché à préparer des anilines substituées par deux résidus acides en faisant réagir les chlorures acides sur les combinaisons du sodium avec la formanilide et l'acétanilide; mais au lieu d'obtenir les produits désirés, ils constatèrent, par exemple, que par l'action du chlorure de butyryle ou du chlorure de benzoyle sur le sodium-acétanilide, il se forme de la butyrylanilide et de la benzanilide; ils admettent, pour expliquer ce résultat, que les produits disubstitués prennent naissance en réalité, mais qu'ils sont décomposés par l'action de l'eau lorsqu'on cherche à les isoler, et que c'est le résidu acide, dont le poids moléculaire est le plus faible, qui est éliminé.

L'auteur a fait des recherches analogues et avait également constaté une réaction anormale; la première partie de cette étude, faite en collaboration avec P. Crépieux, a été publiée dans les *Archives des Sciences physiques et naturelles* (1888, t. **19**, p. 563). Les auteurs ont d'abord étudié la même réaction que Paal et Otten, puis l'action des chlorures acides sur l'anilide elle-même. Ils obtinrent, par l'action du chlorure de benzoyle sur l'acétanilide, de la benzanilide et du chlorure d'acétyle; par l'action du chlorure d'acétyle sur la formanilide, de l'oxyde de carbone, de

l'acide chlorhydrique et de l'acétanilide ; par l'action du chlorure de phtalyle sur l'acétanilide, du chlorure d'acétyle, de l'acide chlorhydrique et de la phtanilide, etc.

Il résulte de ces recherches que lorsqu'on traite à une température de 140-150°, le dérivé acide d'une amine par le chlorure d'un acide plus riche en carbone, le radical le plus riche en carbone chasse toujours celui qui l'est le moins ; le radical formyle est remplacé par l'acétyle, l'acétyle par le benzoyle et le benzoyle par le phtaloyle.

L'auteur a supposé qu'il se formait un produit d'addition intermédiaire de la constitution suivante (dans le cas du chlorure de benzoyle et de l'acétanilide) :

$$C^6H^5\text{-}Az\begin{cases}Cl\\ \\ \begin{matrix}CO\text{-}C^6H^5\\ CO\text{-}CH^3\end{matrix}\\ \\ H\end{cases}.$$

L'existence même des chlorhydrates d'acétanilide et de benzanilide prouve qu'un composé de cette nature peut se former, mais il n'y a rien d'étonnant que ce genre de combinaison, renfermant deux résidus acides, soit peu stable. L'atome de chlore ne reste pas lié au même radical, mais il se combine avec le résidu le plus pauvre en carbone, c'est-à-dire le plus volatil.

L'auteur a cherché en vain à isoler ce composé hypothétique. Il a constaté que la réaction se passait de même, qu'on la fît en tube scellé ou en vase ouvert, en présence ou non d'un dissolvant indifférent.

Les chlorures acides paraissent aussi réagir sur les amides non substituées de deux manières différentes : tantôt comme sur les amines substituées, tantôt comme déshydratants.

Il a fait réagir encore l'oxychlorure de phosphore et l'acide chlorosulfonique sur l'acétanilide.

Dans le premier cas, il s'est formé la moitié de la quantité de chlorure d'acétyle correspondant à l'acétanilide et de l'éthényldiphénylamidine, qui prend naissance, comme on le sait, par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acétanilide. La réaction peut donc être exprimée par l'équation

$$6C^6H^5.AzH.CO.CH^3 + 3POCl^3 = 3CH^3COCl + (C^{14}H^{14}Az^2)^3PO^4.$$

Dans le second cas, la réaction a lieu déjà à froid ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme très probablement le dérivé acétylé de l'acide phénylsulfaminique, récemment décrit par Traube. F. R.

Action du chlorure de thionyle sur les amines aromatiques secondaires; A. MICHAELIS et **E. GODCHAUX** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3019). — *Thionyl-monométhylaniline* $SO<^{C^6H^4AzH.CH^3}_{C^6H^4AzH.CH^3}$. — Les auteurs ont obtenu cette combinaison en dissolvant 10 grammes de monométhylaniline dans 250 centimètres cubes d'éther et ajoutant peu à peu et alternativement 12 à 15 grammes de chlorure d'aluminium et 5gr,5 de chlorure de thionyle en solution dans l'éther. La réaction est très vive, de sorte qu'il est nécessaire de refroidir, surtout vers la fin de l'opération. Le produit de la réaction est coulé très lentement dans une grande quantité d'eau; on sépare la couche d'éther, on filtre et on précipite par la lessive de soude. On obtient, après purification, la thionylmonométhylaniline sous la forme d'aiguilles incolores prenant facilement une nuance bleuâtre, fusibles à 154°, très facilement solubles dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, insolubles dans l'éther et la ligroïne. Ses sels sont très facilement solubles dans l'eau. Son *dérivé nitrosé* cristallise en aiguilles incolores fusibles à 171°. Elle fournit par réduction la *thiomonométhylaniline* $S<^{C^6H^4.AzH.CH^3}_{C^6H^4AzH.CH^3}$ cristallisant en aiguilles jaunes, fusibles vers 60°, laquelle donne des sels facilement solubles dans l'eau.

La *nitroso-thiomonométhylaniline* cristallise en feuillets jaunes, fusibles vers 133°; elle est très difficilement soluble dans l'alcool froid, plus facilement dans l'alcool chaud. Elle fournit aisément la réaction caractéristique de Liebermann. F. R.

Sur le tétra-amidotoluène voisin; R. NIETZKI et **R. RÖSEL** (*D. ch. G.*, t. **22**, p, 3216). — Les dérivés tétramidés du toluène n'ayant pas encore été préparés, les auteurs ont cherché à obtenir d'abord un dérivé dinitré de la toluylène-diamine $CH^3{}_{(1)}AzH^2{}_{(2)}AzH^2{}_{(4)}$. Ils ont, dans ce but, introduit peu à peu le dérivé diacétylique de la m.-toluylènediamine mélangé avec 20 0/0 de nitrate d'urée dans six fois son poids d'acide nitrique distillé sur de l'acide sulfurique, en maintenant la température de + 5 à 10°. Ils ont obtenu ainsi un mélange de dérivés di et mononitrés, qu'ils ont pu séparer sans difficulté après saponification des dérivés acétylés, la dinitrotoluylène-diamine étant insoluble dans les acides étendus, tandis que le dérivé mononitré s'y dissout facilement.

La *dinitrotoluylène-diamine* $C^6HCH^3(AzO^2)^2(AzH^2)^2$ cristallise

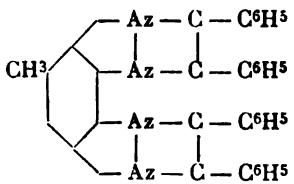
en aiguilles fines, jaune d'or, fusibles au-dessus de 300°. Elle est facilement réduite par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique en *dérivé tétramidé*, dont le *sulfate* $C^7H^4(AzH^2)^4H^2SO^4$ est peu soluble dans l'eau. Lorsqu'à la solution du chlorhydrate on ajoute de l'acide sulfurique en excès et qu'on lave avec un peu d'alcool acidulé par l'acide sulfurique, on obtient le sulfate

$$C^7H^4(AzH^2)^4(H^2SO^4)^2,$$

cristallisé en feuillets.

Le tétramidotoluène ne peut pas être préparé à l'état de liberté, car il s'oxyde trop rapidement. Il fournit avec les orthodicétones des oximes doubles. Il est probable que dans ce composé les groupes amido sont voisins et que sa constitution est analogue à celle de la tétra-isonitroso-orcine décrite par Goldschmidt et Strauss. Cette combinaison fournit par réduction un sulfate de tétra-amido-toluène, qui paraît identique à celui qui vient d'être décrit ; ce dernier procédé est, du reste, le plus facile et le plus rapide pour obtenir le toluène tétra-amidé.

Le tétra-amido-toluène se condense avec le benzile pour fournir une quinoxaline de la formule :



Avec l'acide croconique, il donne une oxime cristallisée en aiguilles brun-noir.

Lorsqu'on chauffe le sulfate de tétra-amido-toluène avec de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique, on obtient une substance assez facilement soluble dans l'eau chaude, cristallisant en aiguilles incolores, fusibles à 305°, et qui est probablement un *triacétyl-éthényl-tétramidotoluène*.

Traité par l'acide chlorhydrique étendu, ce composé paraît perdre un groupe acétyle. F. R.

Sur la p.-chloracétoluide et la m.-p.-nitrochloracétoluide ; H. ECKENROTH et **A. DONNER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3287). — Lorsqu'on chauffe pendant deux heures à 80-90° un mélange d'une molécule de p.-toluidine et de 2 molécules d'acide monochloracétique, on obtient la *p.-chloracéto-*

luide $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\AzH.COCH^2Cl\end{matrix}$, déjà décrite par Tommasi, qui l'a préparée par l'action du chlorure de chloracétyle sur la p.-toluidine.

Ce dérivé fournit par l'action de l'acide nitrique (de densité = 1,4) une combinaison mononitrée cristallisée en aiguilles jaunes, fusibles à 122°, qui n'est autre que la *m.-p.-nitrochloracéto-luide* $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\AzO^2\ (m.)\\AzH.CO.CH^2Cl\ (p.)\end{matrix}$, car elle donne, par élimination du chlore et de l'acétyle, la m.-p.-nitrotoluidine fusible à 114°.

L'auteur se réserve de faire de nouvelles recherches sur l'action de l'acide chloracétique sur la p.-toluidine, ainsi que sur les dérivés de la p.-chloracétoluide. F. R.

Sur l'ortho-oxybenzylamine (salicylamine); F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3016). — L'auteur a préparé l'*o-oxybenzylamine* $(\overset{1}{O}H)C^6H^4.\overset{(2)}{C}H^2AzH^2$ par réduction de l'acide *salicyl-m-hydrazonebenzoique* $(OH)C^6H^4(CH{=}Az\text{-}Az\text{-}H.C^6H^4COOH$, obtenu lui-même par condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'acide m-hydrazine-benzoïque. Il se forme en même temps dans la réduction de l'acide m-amido-benzoïque, qu'on peut facilement isoler en reprenant le produit de la réaction par le carbonate de sodium et extrayant l'oxybenzylamine par l'éther.

L'oxybenzylamine se présente sous la forme de cristaux jaune-clair, fusibles à 125°, facilement sublimables. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans la ligroïne. Sa solution aqueuse est colorée par le perchlorure de fer en violet-bleu foncé passant au rouge foncé lorsqu'on chauffe. Elle forme avec les acides des sels bien cristallisés, mais d'autre part elle présente les caractères d'un phénol et se dissout facilement dans les alcalis. L'o-oxybenzylamine s'obtient le mieux, comme l'a observé Schwarz qui en a préparé un grand nombre de dérivés, par réduction de la salicyl-aldoxime en solution alcoolique au moyen de l'amalgame de sodium en présence d'acide sulfurique étendu. F. R.

Nouvelle méthode pour remplacer l'halogène par le groupe amide; E. SEELIG (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2971). — Dans la méthode généralement employée pour remplacer l'halogène par le groupe amide au moyen de l'ammoniaque alcoolique ou aqueuse, il arrive que l'amide primaire est souvent transformée en amide secondaire ou tertiaire par le fait qu'elle réagit elle-même sur l'halogène plus facilement encore que l'ammoniaque.

On évite cet inconvénient en opérant de telle manière que l'amide première, qui doit prendre naissance, trouve dans les produits mis en réaction un dissolvant acide, qui la mette à l'abri des réactions subséquentes. C'est ainsi qu'en chauffant pendant dix-huit heures à 100° un mélange de phénol (20 grammes de phénol et 3 grammes d'eau) saturé d'ammoniaque et de chlorure de benzyle (4 grammes) l'auteur a obtenu 24 0/0 du rendement théorique en benzylamine, tandis que par la première méthode le rendement est tout à fait insignifiant.

De même, lorsqu'on fait réagir le bromure d'éthylène sur le phénol saturé de gaz ammoniac, il se forme environ 30 0/0 du rendement théorique d'éthylène-amine, tandis que par l'ancienne méthode le produit obtenu est beaucoup moins pur. F. R.

Sur l'ortho-méthylbenzidine; R. HIRSCH (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3222). — L'auteur prépare la méthylbenzidine, par une méthode qu'il a brevetée (*D. R. P.* n° 54112 du 25 août 1890), de la manière suivante :

On réduit à chaud avec de la poudre de zinc en excès une solution de nitrobenzine et d'o-nitrotoluène dans 5 fois la quantité d'alcool additionné de 10 0/0 de soude du poids des dérivés nitrés mis en réaction ; il est nécessaire d'employer un assez grand excès d'o-nitrotoluène pour éviter la formation de la benzidine difficile à séparer de la méthylbenzidine. Lorsqu'après plusieurs heures d'ébullition la solution et la bouillie qui s'en sépare ont pris une couleur grisâtre ou jaune clair, on distille l'alcool après avoir ajouté de l'eau. Le résidu refroidi est neutralisé par l'acide chlorhydrique; on filtre et on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, qui transforme l'hydrazobenzine formée et ses homologues en benzidine et homologues. On filtre cette solution et, après en avoir chassé l'acide chlorhydrique, on précipite par le sulfate de soude et l'on transforme les sulfates formés en bases, par ébullition avec du carbonate de soude.

On obtient ainsi un mélange de benzidine, d'orthotolidine et de méthylbenzidine, qu'on sépare les unes des autres en mettant à profit leur différentes solubilités dans l'eau bouillante et dans l'eau froide.

La *méthylbenzidine* cristallise dans l'eau en feuillets ; elle fond sous l'eau à 90° environ pour se prendre de nouveau à 82°, tandis que la benzidine fond sous l'eau au moment de l'ébullition pour se solidifier à 95°. En tube capillaire la méthylbenzidine fond à 115°, la benzidine à 123° et la tolidine à 126°,5.

Le dérivé diacétylé de la méthylbenzidine fond à 310° et se dissout dans 6 parties d'acide acétique cristallisable; celui de la benzidine fond à 317° et se dissout dans 12 parties; celui de la tolidine fond à 306° et se dissout dans 6 parties.

Les produits de condensation de la benzaldéhyde avec les trois bases présentent les points de fusion suivants : 217° (méthylbenzidine) 227° (benzidine) et 149° (tolidine). F. R.

Préparation de sels diazoïques secs ; E. KNOEVENAGEL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2994). — Les sels diazoïques ont déjà été préparés sous forme solide il y a vingt-cinq ans par Griess, mais leur préparation, celle des sulfates et des chlorhydrates en particulier, présentait certaines difficultés.

L'auteur a trouvé que les sels diazoïques peuvent être très facilement obtenus sous forme solide lorsqu'on remplace dans la diazotation l'eau par l'alcool et l'acide nitreux par le nitrite d'amyle.

Pour préparer par exemple le *sulfate de diazobenzine*, on dissout 15 grammes d'aniline dans 9 à 10 parties d'alcool à 95 0/0 et l'on ajoute peu à peu 20 grammes d'acide sulfurique concentré, puis 20 grammes de nitrite d'amyle en refroidissant. Le sulfate de diazobenzine se sépare au bout de dix à quinze minutes sous forme de jolies aiguilles, puis toute la masse se prend en bouillie cristalline ; on filtre, on lave avec un peu d'alcool et d'éther.

L'auteur a préparé d'une manière analogue sous forme solide d'autres sulfates, des chlorures et des nitrates de composés diazoïques et se propose d'étudier les diverses réactions qu'on peut leur faire subir en l'absence de l'eau, ainsi que leurs combinaisons doubles avec le chlorure de cuivre, qui jouent un si grand rôle dans la réaction de Sandmeyer. F. R.

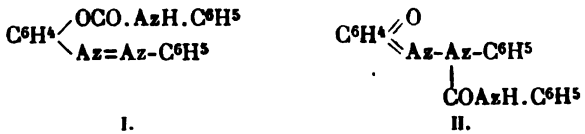
Recherches sur les composés oxy-azoïques et amido-azoïques ; H. GOLDSCHMIDT et **Y. ROSELL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 487). — *Constitution de l'oxy-azobenzine.* — Les auteurs ont cherché à établir d'une manière certaine la constitution des dérivés oxy-azoïques et amido-azoïques.

En ce qui concerne les premiers, il est, en effet, possible de les envisager aussi bien comme des phénols des corps azoïques que comme des dérivés quinoniques. L'oxy-azobenzine, par exemple, peut être représentée par les deux formules suivantes :

$$\begin{array}{c} OH.C^6H^4\text{-}Az \\ \| \\ C^6H^5\text{-}Az \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} O{=}C^6H^4{=}Az \\ | \\ C^6H^5\text{-}AzH \end{array}$$

Phénol de l'azobenzine. — Phénylhydrazone de la quinone.

Suivant que l'on adopte l'une ou l'autre de ces formules, on doit obtenir, par l'action du cyanate de phényle, les corps suivants :



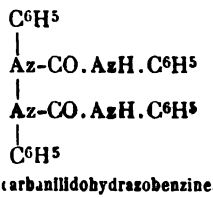
I. II.

Si le corps obtenu possède la formule I, c'est un éther de l'acide phénylcarbamique, que la potasse doit scinder facilement en aniline et acide carbonique en régénérant le corps qui lui a donné naissance.

Si, au contraire, la formule du composé est celle représentée par le schéma II, la stabilité de cette sorte d'urée doit être beaucoup plus grande. L'expérience a montré que c'est le premier corps qui prend naissance.

En chauffant à 170° en vase clos des quantités équimoléculaires de cyanate de phényle et d'oxy-azobenzine en présence de benzine, on obtient le corps cherché sous la forme d'aiguilles orangées, fusibles à 149°, insolubles dans les alcalis ; la potasse alcoolique à chaud décompose facilement le produit, que les auteurs nomment *carbanilido-oxy-azobenzine*.

On aurait pu, à la rigueur, admettre qu'une urée de constitution aussi complexe que cette substance présentât peu de stabilité relativement à l'action des alcalis. Par l'action du cyanate de phényle sur l'hydrazobenzine à 150°, les auteurs ont obtenu une urée de constitution analogue, fusible à 218-220°,



Dicarbanilidohydrazobenzine,

qui résiste parfaitement à l'action des alcalis.

En conséquence, l'oxy-azobenzine a bien pour formule

$$OHC^6H^4\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^5.$$

Carbanilido-oxyhydrazobenzine

$$C^6H^5.AzH\text{-}AzH\text{-}C^6H^4\text{-}OCOAzH.C^6H^5$$

— On obtient ce corps en ajoutant peu à peu de la poudre de zinc à une dissolution alcoolique de carbanilido-oxy-azobenzine acidifiée par l'acide acétique ; on verse dans l'eau et on fait cristalliser dans

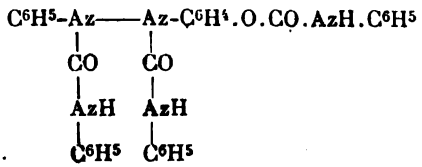
la benzine. On obtient ainsi des aiguilles fusibles à 155°, très oxydables, que la potasse alcoolique décompose rapidement avec formation d'aniline.

Carbonaphtalido-oxy-azobenzine

$$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^4OCOAzH.C^{10}H^7\ (\alpha).$$

— On chauffe à 170° de l'oxy-azobenzine avec du cyanate d'α-naphtyle et de la benzine. Le corps obtenu fond à 149°; réduit par l'acide acétique et le zinc en poudre, il fournit le dérivé dihydrogéné $C^6H^5AzH\text{-}AzH.C^6H^4OCOAzHC^{10}H^7(\alpha)$, qui cristallise dans la benzine en aiguilles blanches fusibles à 155°.

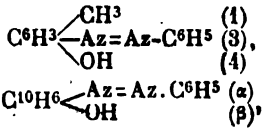
Action du cyanate de phényle sur la carbanilido-oxyhydrazobenzine. — En chauffant à 150-160° de la carbanilido-oxyhydrazobenzine avec du cyanate de phényle, il se forme un corps peu soluble dans la benzine, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi une poudre cristalline, fusible à 215-218°, ayant probablement pour formule de structure



Cette tricarbanilido-oxyhydrazobenzine se dissout en vert foncé dans la potasse alcoolique; en versant la liqueur dans l'eau, il se sépare de la diphénylurée. Il se forme en même temps de l'aniline, un phénol fusible à 206-208° et un amidophénol non étudié.

Carbanilido-oxyhydrazobenzine isomérique. — On chauffe en vase clos à 150° de la carbanilido-oxyhydrazobenzine avec de la benzine; il se dépose un corps blanc, qu'on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles blanches, fusibles à 218-220°, possédant la composition de la carbanilido-oxyhydrazobenzine. Ce corps est insoluble dans les alcalis, ne paraît pas être attaqué par le chlorure stanneux et est décomposé à 150° par l'acide chlorhydrique concentré en aniline, acide carbonique et en une substance possédant les propriétés d'un amidophénol.

Action du cyanate de phényle sur les dérivés ortho-oxy-azoïques. — Les auteurs ont essayé de combiner le cyanate de phényle aux corps



appartenant tous les deux à l'ortho série, mais sans aucun succès. Les dérivés ortho-oxy-azoïques ne paraissent donc pas susceptibles de donner des dérivés carbanilidés.

En revanche, la *phénoldisazobenzine* $C^6H^3\left\langle\begin{matrix}OH & (1)\\ Az=Az-C^6H^5 & (2),\\ Az=Az-C^6H^5 & (4)\end{matrix}\right.$ fusible à 131°, se combine au cyanate de phényle et fournit un corps cristallisé en petites aiguilles jaunes, fusibles à 133-135°, et constituées par la *carbanilidophénoldisazobenzine*

$$(C^6H^5AzH.COO)C^6H^3(Az^2C^6H^5)^2.$$

Ce corps, traité par le zinc en poudre et l'acide acétique, fournit un produit de réduction blanc, qui n'a pas été étudié.

Constitution des dérivés amido-azoïques. — Les auteurs ont cherché à faire réagir la carbodiphénylimide $C(AzC^6H^5)^2$, la carbo-p.-dicrésylimide et la cyananilide $C(AzC^6H^5)(AzH)$ sur l'amido-azobenzine $C^6H^5-Az=Az-C^6H^4AzH^2$. Ils n'ont pu, en aucun cas, isoler un corps bien défini.

En revanche, le cyanate de phényle réagit sur l'amido-azobenzine molécule à molécule, en donnant un corps qui cristallise en lamelles d'un jaune d'or et qui a pour formule

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH.COAzH.C^6H^5\\ Az=Az-C^6H^5\end{matrix}\right.$$

Ce corps, réduit par le chlorure stanneux, se transforme en p.-amidodiphénylurée $CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^6H^4.AzH^2\\ AzH.C^6H^5\end{matrix}\right.$. Il ne réagit pas sur le cyanate de phényle ; c'est donc une benzine-azodiphénylurée, et la formule de l'amido-azobenzine qui lui a donné naissance est bien celle généralement admise $C^6H^5Az=Az-C^6H^4.AzH^2$.

Le cyanate de phényle réagit également sur l'*orthoamido-azotoluène;* par cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 219°, constituées par le carbanilido-amido-azotoluène

$$C^7H^6\left\langle\begin{matrix}AzH.CO.AzH.C^6H^5\\ Az=Az-C^7H^7\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad C^7H^6\left\langle\begin{matrix}Az.CO.AzH.C^6H^5\\ |\\ Az.AzH.C^7H^7\end{matrix}\right.$$

Par réduction au moyen de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique, on obtient un corps blanc, fusible à 195°, constitué par l'*amidocrésylphénylurée* $CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^7H^6.AzH^2\\ AzH.C^6H^5\end{matrix}\right.$.

Benzène-azo-β-naphtylamine. — Le cyanate de phényle réagit en dissolution benzénique à 125°. A 170°, il y a décomposition complète.

Le produit obtenu, purifié par cristallisation dans l'alcool bouil-

lant, fond à 205° et cristallise en petites aiguilles orangées. Traité par les réducteurs, ce corps fournit de l'amidonaphtylphénylurée $C^{10}H^6 < \begin{matrix} AzH^2(\alpha) \\ AzH.CO.AzH.C^6H^5(\beta) \end{matrix}$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches enchevêtrées, fusibles à 290°.

La benzène-azo-β-naphtylamine, chauffée à 150° avec une dissolution benzénique de 2 molécules de cyanate de phényle, fournit un mélange de trois corps que l'on sépare par cristallisation fractionnée dans l'éther acétique.

Le corps le moins soluble cristallise en aiguilles jaunes, enchevêtrées, fusibles à 252°, ayant pour formule $C^{17}H^{11}Az^3O$, et douées de propriétés basiques faibles. Il se dissout en jaune dans l'acide chlorhydrique concentré ; cet acide, à 160°, scinde la substance en β-naphtylamine et en un phénol, sans qu'il se forme trace d'aniline. Ces propriétés s'expliquent assez bien en attribuant au composé la formule $C^{10}H^6 < \begin{matrix} Az\text{-}CO \\ | \quad | \\ Az\text{-}Az.C^6H^5 \end{matrix}$, qui conduit pour la benzène-azo-β-naphtylamine à la formule $C^{10}H^6 < \begin{matrix} AzH \\ | \\ Az.AzH.C^6H^5 \end{matrix}$.

A côté de la triazine, fusible à 252°, il se forme de la diphénylurée et une monocarbanilide $C^{23}H^{18}Az^4O$.

Les dérivés orthoamido-azoïques se rattachent donc à la série de la quinone, et il convient d'attribuer à l'ortho-amido-azotoluène la formule $CH^3.C^6H^3 < \begin{matrix} AzH \\ | \\ Az\text{-}AzH.C^6H^5 \end{matrix}$.

Action de l'aldéhyde benzoïque sur les dérivés orthoamido-azoïques. — On sait que la paramido-azobenzine réagit très facilement sur l'aldéhyde benzoïque et fournit un corps fusible à 128°, qui doit être envisagé comme du benzylidène-amido-azobenzène $C^6H^5\text{-}Az{=}AzC^6H^4\text{-}Az{=}CH.C^6H^5$.

Cette substance forme des lamelles orangées qui, chauffées avec de l'acide chlorhydrique, se scindent nettement en amido-azobenzène et en aldéhyde benzoïque.

Si on remplace la paramido-azobenzine par l'ortho-amido-azotoluène, on obtient des aiguilles incolores, fusibles à 220°, ayant pour formule $C^{21}H^{19}Az^2$.

La benzène-azo-β-naphtylamine réagit beaucoup plus difficilement sur l'aldéhyde benzoïque ; il faut chauffer le mélange à 140° en vase clos, en presence d'une certaine quantité d'alcool. On obtient alors, par cristallisation dans l'alcool, une poudre cristalline d'un blanc de neige, fusible à 193°, peu soluble dans l'éther et

dans la benzine, ayant pour formule $C^{23}H^{17}Az^3$. Ce corps est doué de propriétés basiques. Il forme avec l'acide chlorhydrique un sel blanc qui peut être cristallisé dans l'alcool sans se décomposer et qui fond à 220°. Ce produit résiste à l'action de l'acide chlorhydrique à 150°. Sa stabilité est telle qu'il est impossible de l'envisager comme un simple dérivé benzylidénique du corps amido-azoïque. Sa formule probable est la suivante :

$$C^{10}H^6 \left\langle \begin{array}{l} Az - CH.C^6H^5 \\ | \qquad\quad | \\ Az - Az.C^6H^5, \end{array} \right.$$

qui en fait une espèce de triazine.

Le dérivé de l'ortho-amido-azotoluène aurait alors pour formule

$$CH^3.C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} Az\text{-}CH.C^6H^5 \\ | \qquad\quad | \\ Az\text{-}Az.C^6H^5. \end{array} \right.$$

L'action de l'aldéhyde benzoïque sur les dérivés ortho-amido-azoïques est donc une nouvelle preuve en faveur de leur nature quinonique. G. DE B.

Sur les produits de condensation du cyanure de paranitrobenzyle ; P. REMSE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3133). — *Dérivés de l'aldéhyde benzoïque.* — On dissout 5 grammes de cyanure de paranitrobenzyle $C^6H^4 < \begin{array}{l} AzO^2 \\ CH^2.CAz \end{array}$ dans une petite quantité d'alcool, et on mélange avec la quantité calculée d'aldéhyde benzoïque ; on ajoute au mélange chauffé à 50-55°, assez d'éthylate de sodium pour obtenir une coloration bleue. Le tout se solidifie en une masse de couleur foncée, qu'on filtre à la trompe et qu'on épuise à plusieurs reprises par de petites quantités d'alcool bouillant ; on purifie ensuite le produit par deux cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi de belles aiguilles jaunes, fusibles à 175-176°, solubles dans l'acide acétique, la benzine et le chloroforme, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps a pour formule $C^6H^5\text{-}CH{=}C < \begin{array}{l} CAz \\ C^6H^4\text{-}AzO^2 \end{array}$.

Dérivé de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque. — On le prépare comme le précédent ; il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles volumineuses jaunâtres, fusibles à 184-185°, solubles dans l'acide acétique, le chloroforme, la benzine, l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau. Sa formule est $AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}C < \begin{array}{l} CAz \\ C^6H^4AzO^2 \end{array}$.

Dérivé de l'aldéhyde métanitrobenzoïque. — Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 195°.

Dérivé de l'aldéhyde anisique $OCH^3-C^6H^4-CH=C<^{CAz}_{C^6H^4AzO^2}$.

— Cristallise dans l'alcool en belles aiguilles d'un jaune intense, fusibles à 165-166°.

Dérivé de l'aldéhyde cinnamique

$$C^6H^5-CH=CH-CH=C<^{CAz}_{C^6H^4AzO^2}.$$

— Cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles jaunes, fusibles à 205-206°, solubles dans les dissolvants organiques usuels, insolubles dans l'eau. G. DE B.

Transformation de l'acide cinnamique en acide isocinnamique ; E. ERLENMEYER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3130). — On sait que l'acide isocinnamique se transforme très facilement en acide cinnamique.

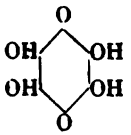
L'auteur a pensé que les acides α- et β-bromocinnamique renferment le brome dans la même position.

En effet, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, les deux acides fournissent l'aldéhyde benzoïque.

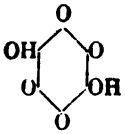
Or, un acide β-bromocinnamique $C^6H^5CBrCHCO^2H$ aurait dû fournir à l'oxydation du bromure de benzyle ou de l'acide benzoïque.

En traitant l'acide β-bromocinnamique par des réducteurs appropriés, on parvient à le transformer en acide isocinnamique. Donc l'acide β-bromocinnamique doit être envisagé comme un acide α-bromo-isocinnamique, et la transformation de l'acide cinnamique en acide isocinnamique s'exécute avec facilité. G. DE B.

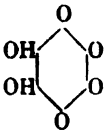
Constitution de l'acide rhodizonique ; R. NIETZKI (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3136). — L'auteur discute d'une manière approfondie les formules qui peuvent être attribuées à l'acide rhodizonique ; il démontre que la tétraoxyquinone a pour formule



Pour l'acide rhodizonique, on a le choix entre les deux formules suivantes :



I.



II.

L'auteur donne la préférence à la seconde de ces formules, car il existe de nombreux faits qui conduisent à admettre que le second groupe quinonique O^2 est en ortho. G. DE B.

Sur la m.-xylyl-phtalide et ses dérivés ; E. HEILMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3157). — *Action de l'acide métacrésylacétique sur l'anhydride phtalique.* — L'acide m.-crésylacétique $CH^3.C^6H^4.CH^2.CO^2H$ a été préparé en saponifiant le nitrile correspondant avec 3 parties d'acide chlorhydrique fumant à 100°. Le produit obtenu fond à 54° et bout à 265° en se décomposant partiellement.

On chauffe un mélange à parties égales d'anhydride phtalique et d'acide crésylacétique ; il se dégage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. Au bout d'une heure et demie on coule le liquide, on pulvérise et on dissout dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement de la liqueur on obtient de belles aiguilles jaunâtres, fusibles à 152-153°, ayant pour formule $CH^3.C^6H^4.CH=C<\begin{matrix}O\\C^6H^4\end{matrix}>CO$ et constituées par la xylalphtalide (1).

Le rendement atteint 64 0/0 du rendement théorique.

Action de la potasse sur la xylalphtalide. — La xylalphtalide, chauffée au bain-marie avec de la potasse caustique, se dissout entièrement en donnant un liquide orangé ; par addition d'acide chlorhydrique, on obtient une résine jaune, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Il se dépose par le refroidissement des prismes doués d'éclat vitreux, fusibles à 111-112°, qui doivent être envisagés comme un acide orthocarboxylique de la métaméthyldésoxybenzoïne

$$C^6H^4<\begin{matrix}COCH^2C^6H^4CH^3\\CO^2H\end{matrix}.$$

Cet acide, chauffé en vase clos à 170° avec une dissolution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, fournit l'*oximidolactone de l'acide m.-xylylphénylacétoxime-orthocarbonique*

$$C^6H^4<\begin{matrix}C-CH^2C^7H^7\\CO-O-Az\end{matrix}.$$

Ce corps cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 133-134°.

Action de l'ammoniaque sur la xylalphtalide. — En chauffant

(1) L'auteur nomme *xylal* le radical diatomique ($CH.C^6H^4.CH^3$).

à 100° en vase clos, 5 grammes de xylalphtalide avec 20 centimètres cubes d'ammoniaque alcoolique, il se forme en premier lieu l'amide de l'acide méthyldésoxybenzoïne-carbonique

$$AzH^2.CO.C^6H^4.CO.CH^2.C^7H^7,$$

qui a une grande tendance à perdre les éléments d'une molécule d'eau, pour se transformer en *m.-xylalphtalimidine*

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C=CHC^7H^7 \\ >AzH \\ CO \end{matrix}\right. .$$

Ce corps cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 165°. Traité par l'acide nitreux en solution benzénique, il se transforme en nitroxylalphtalimidine

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C=C(AzO^2)C^7H^7 \\ >AzH \\ CO \end{matrix}\right. .$$

Cette dernière cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 157-159°.

Action de l'acide nitreux sur la xylalphtalide. — Dans un magma cristallisé de xylalphtalide en supension dans la benzine, on fait passer un courant d'acide nitreux ; on obtient ainsi un liquide vert, qu'on évapore à 30-40° ; le résidu huileux est dissous dans l'acide acétique légèrement chauffé et additionné d'eau jusqu'à trouble persistant. On obtient par le repos des lamelles rhomboédriques jaunissant à 110° et fusibles à 133° avec dégagement de vapeurs nitreuses. Ce corps a pour formule

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(AzO^2)-CH\left\langle\begin{matrix} AzO^2 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right. \\ >O \\ CO \end{matrix}\right. .$$

Ce corps, traité par l'alcool étendu à chaud, fournit un dérivé nitré, qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles brillantes, jaunes, fusibles à 144° en se décomposant et constituées par la nitroxylalphtalide

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C=C(AzO^2)C^7H^7 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right. .$$

Ce corps peut être préparé plus avantageusement en ajoutant la quantité calculée d'hypo-azotide à de la xylalphtalide en suspension dans la benzine. On décompose ensuite le dérivé d'addition dinitré par l'alcool et l'eau.

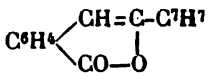
m.-Crésylnitrométhane $CH^3.C^6H^4.CH^2AzO^2$. — On chauffe 5 grammes de nitroxylalphtalide avec une dissolution aqueuse

de deux grammes et demi de potasse caustique; par addition d'acide chlorhydrique au liquide clair, on obtient un précipité d'anhydride phtalique, imprégné d'une substance huileuse qu'on entraîne par un courant de vapeur d'eau; le liquide distillé est épuisé par l'éther. Par évaporation de l'éther on obtient un corps liquide se décomposant à la distillation et constitué par le métacrésylnitrométhane.

Ce corps réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique se transforme en métaxylylamine.

Isocyanate de métacrésyle C^7H^7AzCO. — Ce corps se prépare en soumettant la nitroxylalphtalide à l'action de la chaleur. Ce corps se décompose en effet à 190° en anhydride phtalique et en isocyanate. Ce dernier liquide est doué d'une odeur désagréable et attaque fortement les muqueuses. L'ammoniaque le transforme facilement en métacrésylurée $CO<^{AzH^2}_{AzH.C^7H^7}$, fusible à 142°.

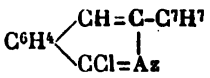
Action du phosphore et de l'acide iodhydrique sur la nitroxylalphtalide. — On ajoute peu à peu un mélange de 1 partie du dérivé nitré et d'une demi-partie de phosphore rouge à de l'acide iodhydrique bouillant. On reprend le produit de la réaction par le bisulfite de sodium pour éliminer la majeure partie de l'iode; le résidu est dissous dans l'alcool et la dissolution alcoolique traitée par un courant d'acide sulfureux; il se dépose des prismes fusibles à 92-93° et constitués par un isomère de l'isoxylalphtalide ayant pour formule



Cette substance, traitée par l'ammoniaque alcoolique en vase clos à 100°, fournit de *l'isoxylalphtalimidine* $C^6H^4<^{CH=C-C^7H^7}_{CO-AzH}$.

Ce corps cristallise en aiguilles brillantes, peu solubles dans les dissolvants usuels, fusibles à 196°.

L'isoxylalphtalimidine, chauffée au bain-marie avec 2 parties d'oxychlorure de phosphore, fournit un corps fusible à 43-44° constitué par la *métacrésylchloro-isoquinoléine*



La crésylchloro-isoquinoléine, chauffée pendant trois heures à 170° avec de l'acide iodhydrique, perd son chlore et se transforme

en iodhydrate de métacrésylisoquinoléine, qui a pour formule de structure

On purifie l'iodhydrate par des cristallisations répétées dans l'eau et dans l'alcool. L'iodhydrate, décomposé par la potasse caustique, fournit une huile qui se solidifie rapidement. Par cristallisation dans l'alcool méthylique, on obtient de longues aiguilles brillantes fusibles à 51-52°. La métacrésylisoquinoléine donne des sels bien caractérisés. Le chlorhydrate cristallise en fines aiguilles; le sulfate forme des cristaux plumeux. Le picrate et le chloroplatinate forment des masses à structure cristalline. G. DE B.

Sur les acides sulfamiques de la série aromatique; W. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1653). — Tandis que l'anhydride sulfurique et le chlorure de sulfuryle réagissent sur les amines grasses primaires ou secondaires pour donner uniquement un acide sulfamique du type $RHAzSO^3H$ ou $RR'=Az-SO^3H$, avec les amines aromatiques on n'a obtenu jusqu'ici que des dérivés amidosulfonés. En réalité, par l'action de la chlorhydrine sulfurique SO^3HCl ou de l'acide fumant, il y a substitution dans le noyau aromatique ou dans le groupement AzH^2, selon les conditions de l'expérience : à chaud, on obtient un dérivé sulfoné ; à froid et en solution étendue, un acide sulfamique.

On prépare facilement le phénylsulfamate de baryum en ajoutant peu à peu 1 molécule de chlorhydrine sulfurique à 3 molécules d'aniline dissoute dans plusieurs fois son poids de chloroforme. Le précipité formé est un mélange de phénylsulfamate d'aniline, de chlorhydrate et d'un peu de sulfate. On le dissout dans l'eau et on y ajoute de la baryte en poudre jusqu'à réaction alcaline. On décante et on neutralise exactement, puis on ajoute une petite quantité d'ammoniaque et on concentre jusqu'à ce que le liquide se recouvre d'une croûte de cristaux. Par refroidissement il se dépose du phénylsulfamate de baryum presque pur. On achève de le purifier par cristallisation dans l'eau légèrement ammoniacale. Ce sel est facilement soluble dans l'eau, surtout à chaud, peu dans l'alcool.

En solution neutre, il ne s'altère pas ; mais en présence d'une très faible quantité d'acide, la solution dédouble lentement (même à froid) en aniline et acide sulfurique.

L'o.-toluidine et la m.-xylidine fournissent des dérivés analogues que l'on obtient de la même façon. O. S. P.

Sur la condensation des hydrocarbures non saturés avec les phénols ; W. KOENIGS (*D. ch. G.*, **23**, p. 3144). — L'auteur a entrepris ses recherches en essayant de faire la synthèse de l'homapocinchène au moyen de la γ-vinylquinoléine $\begin{matrix} C^9H^6Az \\ | \\ CH{=}CH^2 \end{matrix}$ correspondant au styrol qu'il voulait condenser avec le phénol ou le benzène et transformer ensuite le phényl-γ-quinoléyléthane qui en résulterait en combinaison ortho-oxy.

Il a d'abord essayé comment des substances non saturées plus simples, l'isoamylène et le styrol, se combineraient avec le phénol, et il trouve en effet qu'il s'opère à la température ordinaire au bout de deux ou trois jours une condensation, lorsqu'on abandonne quantités équivalentes des hydrocarbures et des phénols avec un mélange de 1 volume d'acide sulfurique concentré et 9 volumes d'acide acétique cristallisable.

L'amylène a donné dans ces conditions, outre des produits secondaires, le p-isoamylphénol déjà préparé par Liebermann en chauffant le phénol et l'alcool amylique en présence de chlorure de zinc à 180°.

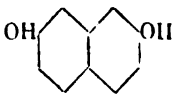
Le styrol fournit de l'*oxydiphényléthane* $C^{14}H^{14}O$, huile lourde, qui cristallise par le refroidissement et qui fournit un sel de soude cristallisé en belles aiguilles blanches.

De même que le phénol, la résorcine se condense aussi facilement avec l'amylène et le styrol. L'auteur se propose d'essayer d'autres condensations du même genre et d'étudier le mécanisme de cette nouvelle réaction. F. R.

Sur la dioxynaphtaline (2.7) ; **A. CLAUSIUS** (*D. chem. G.*, t. **23**, p. 517). — *Dioxynaphtaline* 2.7. — Ce corps cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles fusibles à 190° (Ebert et Merz indiquent 186°); l'acide nitrique et l'acide chromique l'attaquent facilement en donnant des produits peu caractéristiques qui n'ont pu être obtenus à l'état de pureté.

Les dissolutions alcalines de dioxynaphtaline s'oxydent rapidement à l'air en se colorant en brun.

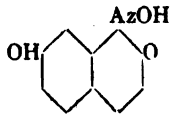
La constitution de la dioxynaphtaline (2.7) est exprimée par la formule suivante



Diacétyldioxynaphtaline (2.7) $C^{10}H^6(OCOCH^3)^2$. — On prépare ce corps par l'action du chlorure d'acétyle sur la dioxynaphtaline; par cristallisation dans l'acide acétique on obtient des lamelles nacrées, fusibles à 136°.

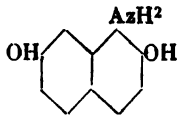
Dibenzoyldioxynaphtaline (2.7) $C^{10}H^6(OCOC^6H^5)^2$. — On chauffe la dioxynaphtaline avec de l'anhydride benzoïque et on purifie le produit de la réaction par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des lamelles incolores, fusibles à 139°.

Oxynaphtoquinone-oxime (1.2.7). On ajoute du nitrite de sodium à de la dioxynaphtaline en suspension dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Il se sépare un corps brun qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de petites aiguilles brillantes d'un jaune brun, fusibles à 235°, ayant pour formule



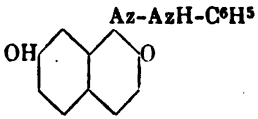
Si dans la préparation de ce corps on emploie la quantité double de nitrite de sodium, on n'obtient en aucune manière un dérivé dinitrosé; la moitié de l'acide nitreux seule entre en réaction.

Dioxyamidonaphtaline (1.2.7). — On chauffe légèrement le corps précédent avec du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique; le liquide brunâtre est additionné d'une grande quantité d'acide chlorhydrique; il se précipite un chlorhydrate en fines aiguilles grises, se colorant rapidement en bleu à l'air. La base libre est encore plus oxydable. Ce corps a pour formule



Oxynaphtoquinone (7.1.2). — Ce corps se forme en ajoutant à du chlorure ferrique étendu et en excès une dissolution du chlorhydrate de la base décrite ci-dessus. Il se produit un précipité brun amorphe, qui n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. Ce corps se dissout en brun-rouge dans les alcalis; le bisulfite de sodium le dissout en donnant probablement une sulfone, car les acides ne reprécipitent plus l'oxyquinone de la dissolution sulfureuse.

Benzine-azodioxynaphtaline (1.2.7).



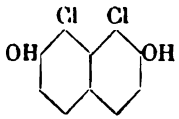
— On la prépare par l'action du chlorure de diazobenzine sur une dissolution alcaline de dioxynaphtaline; on purifie ce produit par cristallisation dans l'alcool bouillant; on obtient ainsi des aiguilles épaisses, d'un vert noir, douées d'éclat métallique, solubles dans la benzine et l'alcool bouillants et fusibles à 220°.

Ce corps est soluble dans les alcalis; l'anhydride acétique bouillant le transforme en un *dérivé acétylique*, qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles d'un bleu d'acier à reflets jaune-rougeâtre, fusibles à 181°.

Le bromure d'éthyle en présence d'éthylate de sodium fournit un *éther mono-éthylique*, qui cristallise dans l'acide acétique en cristaux cubiques, d'un vert foncé, doués d'éclat métallique, fusibles à 137°. Ce corps est aisément soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique bouillants.

β.-*Naphtaline-azodioxynaphtaline* (1.2.7). — Ce corps est analogue au précédent; il se prépare par l'action du chlorure de β.-diazonaphtaline sur la dioxynaphtaline. Il cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles fusibles à 202°.

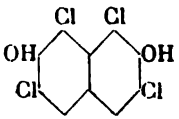
Dichlorodioxynaphtaline



— On fait passer un courant de chlore à travers une dissolution refroidie de 1 partie de dioxynaphtaline dans 10 parties d'acide acétique cristallisable; il se sépare alors des aiguilles incolores, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant.

La dichlorodioxynaphtaline forme des aiguilles blanches, fusibles à 192°. Le chlorure d'acétyle la transforme en aiguilles fusibles à 195°, constituées par le *dérivé diacétylique*.

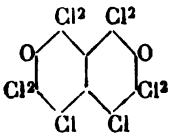
Tétrachlorodioxynaphtaline



— On obtient ce corps en réduisant par le chlorure stanneux une dissolution acétique de décachlorodicétohydronaphtaline (voir plus loin). Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de longues aiguilles, fusibles à 176°, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique bouillant. Ce corps, oxydé par l'acide nitrique ou par l'acide chromique, n'a pu fournir de produit nettement défini.

Le *dérivé diacétylé* cristallise en aiguilles fusibles à 196°, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Décachlorodicétohydronaphtaline



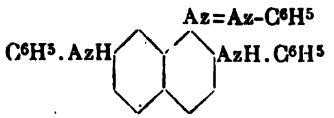
— Ce corps constitue le produit ultime de l'action du chlore sur la dioxynaphtaline. On l'obtient en faisant passer un lent courant de chlore à travers une dissolution acétique de 1/10e de dioxynaphtaline. On prolonge l'action pendant 2-3 jours; il se dépose des cristaux volumineux incolores, lorsqu'on abandonne le liquide à lui-même dans un endroit frais; on purifie le produit par cristallisation dans un mélange d'éther et de benzine. On obtient alors de beaux cristaux octaédriques incolores, fusibles en se décomposant à 200°, peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique et la benzine.

Le sulfite de sodium enlève les éléments de l'acide chlorhydrique à ce produit; il se forme une substance fusible à 220°, dont on n'a pu déterminer, même approximativement, la formule.

Dianilidonaphtaline (2.7) $C^{10}H^6(AzHC^6H^5)^2$. — On obtient ce corps en chauffant à 280-290° de la dioxynaphtaline avec de l'aniline et du chlorure de calcium. On traite le produit de la réaction par l'eau et par un alcali et on fait bouillir le résidu avec de l'alcool et du noir animal. On achève la purification par des précipitations fractionnées par l'eau et par cristallisation dans la benzine bouillante.

La dianilidonaphtaline forme des lamelles incolores, brillantes, fusibles à 168°. L'anhydride acétique à l'ébullition la transforme en un *dérivé diacétylé* $C^{10}H^6(Az.C^6H^5.CO.CH^3)^2$, qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles jaunâtres, fusibles à 197°,5.

Le chlorure de diazobenzène transforme la dianilidonaphtaline en un corps azoïque, ayant pour formule :



et qui cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles brunâtres.

Oxyanilidonaphtaline $C^{10}H^6(AzH.C^6H^5)(OH)$. — Ce composé se forme en petite quantité à côté de la dianilidonaphtaline. Il se dis-

sout dans le traitement à l'alcali du produit brut et est précipité par addition d'acide. On purifie le produit par des cristallisations répétées dans un mélange d'éther et de benzine. On obtient ainsi de petites aiguilles légèrement colorées, fusibles à 163°, solubles dans l'acide acétique, l'alcool et la benzine. G. DE B.

Sur quelques sulfures de naphtyle ; F. KRAFFT et E. BOURGEOIS (*D. ch. G.*, t, **22**, p. 3045). — Les auteurs ont montré précédemment que l'α-β sulfure de dinaphtyle se formait facilement en chauffant l'α-bromonaphtaline avec le sel de plomb du sulfhydrate de β-naphtyle. Ils ont préparé de la même manière le sulfure d'αα-dinaphtyle. Cette méthode est bien préférable à celle qui consiste à distiller le sel de plomb du sulfhydrate d'α-naphtyle; le rendement en sulfure est très bon et il ne se forme que fort peu de produits secondaires.

Ils ont préparé en outre les sulfures mixtes suivants : *sulfure de phényl-α-naphtyle* $C^6H^5S\alpha C^{10}H^7$. On chauffe pendant deux à trois heures à 240° le sel de plomb bien desséché du mercaptate de phényle (obtenu en laissant digérer 1 partie de sulfhydrate de phényle avec 2 parties d'acétate de plomb en solution alcoolique et en ajoutant de l'eau), puis on extrait le produit de la réaction par le sulfure de carbone, on évapore ce dernier et on distille à basse pression. Le sulfure de phényl-α-naphtyle se présente sous la forme de prismes incolores, brillants, assez difficilement solubles dans l'alcool froid et dans l'éther. Il fond à 41°,5 et distille à 218° sous une pression de 14 millimètres.

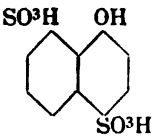
Oxydé en solution dans l'acide acétique cristallisable par le mélange chromique, il donne une sulfone, la *phényl-α-naphtylsulfone* $C^{16}H^{12}SO^2$, fusible à 95,5-100°, déjà décrite par Michaël et Adaïr, qui l'ont obtenue en même temps que son isomère β en chauffant à 190° parties égales de naphtaline, d'acide benzinesulfoné et d'anhydride phosphorique.

Sulfure de phényl-β-naphtyle $C^6H^5.S.\beta C^{10}H^7$. Il se prépare de la même manière que le précédent avec la monobromobenzine, mais la réaction est moins nette et le produit plus difficile à purifier. Il se forme en même temps du sulfure de phényle et du sulfure de ββ-dinaphtyle.

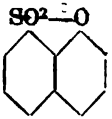
Le sulfure de phényl-β-naphtyle cristallise dans l'alcool en petites aiguilles blanches, fusibles à 51°,5. Il distille à 224° sous 14 millimètres de pression. Il est incolore à l'état pur comme son isomère et fournit par oxydation la *phényl-β-naphtylsulfone*, fusible à 115-116°, déjà décrite par Michaël et Adaïr. F. R.

Sur les acides naphtosultone-sulfonés et les acides α-naphtolsulfamide-sulfonés; A. BERNTHSEN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3088). — L'auteur a montré, dans une communication précédente (*Bull.*, (3e série), t. **3**, p. 823) que l'acide α-naphtoldisulfoné-ε correspond à un anhydride de la série péri, l'acide naphtosultone-sulfoné-ε, caractérisé par la propriété de se combiner à l'ammoniaque pour donner une sulfamide; ce dernier composé réagit avec les combinaisons diazoïques, tandis que l'acide dont il dérive est dépourvu de cette propriété.

L'acide α-naphtoldisulfoné-δ, dont la constitution est



présente les mêmes caractères. Sa préparation a été brevetée par la « Schöllkopf aniline and Chemical Company (D. R. P., n° 40571) ». On l'obtient en nitrant l'acide naphtaline-α-sulfoné, réduisant le mélange de deux acides nitrosulfonés (1.5 et 1.8) qui prend naissance, séparant l'acide 1.8 au moyen de son sel de sodium, puis le transformant par sulfonation en acide α-naphtylamine-disulfoné-δ. Ce dernier fournit par diazotation une combinaison qui, bouillie avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, donne une *naphtosultone*



désignée par erreur dans le brevet comme acide naphtolsulfoné; cette sultone donne, par l'action de l'acide sulfurique concentré, l'acide *naphtosultone-sulfoné-δ* $C^{10}H^5 \left\{ \begin{matrix} O \\ SO^2 \end{matrix} \right\} SO^3H$.

On obtient ce même acide par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide naphtolsulfoné 1.8.

Son *sel de sodium* cristallise dans l'eau en feuilles minces ou en tables renfermant 3 aq. Il est plus facilement soluble dans l'eau que le sel de son isomère, l'acide ε, mais plus difficilement soluble que celui de l'acide α-naphtol-δ-disulfoné.

Son *sel de baryum* est facilement soluble dans l'eau.

L'acide naphtosultone-sulfoné se transforme facilement, en s'emparant d'eau, en acide naphtoldisulfoné. Cette transformation s'opère rapidement par l'action des alcalis, des carbonates alca-

lins, de la chaux, etc., et plus lentement par ébullition avec de l'eau ou de l'eau acidulée.

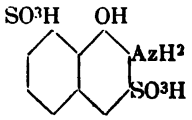
Il se transforme par l'action de l'ammoniaque en acide naphtolsulfamide-sulfoné-δ $C^{10}H^5(OH)<^{SO^2AzH^2}_{SO^3H}$, dont le sel de sodium cristallise en feuillets ou en tables rhombiques renfermant 2 aq.

Matières colorantes azoïques dérivées des acides naphtolsulfamide-sulfonés. — Les acides isomères δ et ε fournissent des matières colorantes complètement analogues ; il ne sera question que de celles qui dérivent de l'acide ε. Elles se distinguent par contre complètement de celles qui dérivent de l'acide naphtoldisulfoné-ε.

Elles fournissent des nuances plus bleuâtres, elles sont moins solubles dans l'eau et présentent une faculté de cristallisation remarquable. Elles ont encore dans la molécule l'atome d'azote renfermé dans le groupe sulfamide et correspondent à la formule générale $RAz=Az.C^{10}H^4(OH)<^{SO^2AzH^2}_{SO^3H}$.

La combinaison avec l'aniline est orange (bleuâtre) ; avec la xylidine, l'α-naphtylamine et la benzidine, ponceau-bleuâtre, rouge, vineux et violet-bleu.

Ces matières colorantes donnent par réduction l'acide amidonaphtoldisulfoné, qui prend aussi naissance par réduction des dérivés de l'acide α-naphtol-ε-disulfoné. Cet acide possède la constitution



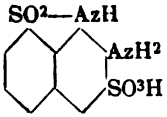
Lorsqu'on fait agir les alcalis sur les matières colorantes azoïques dérivées de l'acide sulfamide-sulfoné, la solution devient plus jaune, et il se forme de nouvelles couleurs azoïques renfermant encore l'atome d'azote du groupe sulfamide.

Les solutions de ces dernières virent par l'addition des acides, caractère que présentent la plupart des combinaisons amidoazoïques.

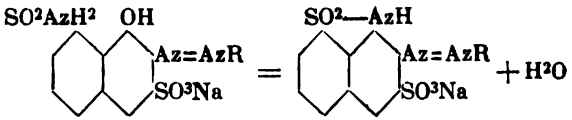
Elles sont facilement cristallisables, très facilement solubles dans l'eau en présence d'alcali, et teignent la laine en bain acide en nuances plus bleuâtres que les matières colorantes dont elles dérivent elles-mêmes.

Elles donnent par réduction un acide qui a très probablement

la constitution d'un *anhydride de l'acide o.-naphtylène-diamine-disulfoné*



Il est probable que l'action des alcalis sur la matière colorante dérivée de l'acide sulfamide-sulfoné a pour résultat l'élimination d'une molécule d'eau :



Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique concentré sur les matières colorantes de l'acide sulfamide-sulfoné, elles se transforment en nouvelles couleurs, dont quelques-unes sont identiques à celles de l'acide α-naphtol-ε-disulfoné. Il se dégage de l'ammoniaque, et le produit de transformation fournit par réduction de l'acide amido-naphtoldisulfoné, dont il a été question plus haut.

Dans d'autres cas (couleurs de l'α-naphtylamine pur exemple), on remarque des différences sensibles ; la matière colorante de l'acide sulfamide-sulfoné traitée par l'acide sulfurique est plus bleue que celle de l'acide α-naphtoldisulfoné ε ; tandis que cette dernière fournit par réduction de l'α-naphtylamine et de l'acide amidonaphtoldisulfoné, la première donne bien ce même acide, mais, à la place de l'α-naphtylamine, une substance différente qui n'a pas encore été examinée de plus près. F. R.

Sur les sulfures du β-naphtol ; St. ONUFROWICZ (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3355). — L'auteur a annoncé précédemment (*Bull.* (3), t. **1**, p. 643) qu'on obtient, par l'action du soufre sur le β-naphtol en présence du bioxyde de plomb, un *monosulfure de naphtol*. Ce composé est identique à celui que Tassinari a obtenu par l'action du bichlorure de soufre sur le β-naphtol. Chauffé avec du cuivre, il fournit le β-dinaphtol.

Le monosulfure de β-naphtol donne avec le sodium une combinaison cristallisée, fortement alcaline, correspondant à la formule $S(C^{10}H^6ONa)^2 + 6H^2O$.

Son *éther diéthylique* $S(C^{10}H^6.OC^2H^5)^2$, préparé en chauffant le sulfure avec la potasse caustique en solution alcoolique, se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, fusibles à 189°. Il est fort peu soluble dans l'alcool et l'éther, difficilement soluble dans le benzène froid, facilement à chaud.

Lorsqu'on chauffe le sulfure avec du chlorure cuivreux ou du chlorure d'argent, il est décomposé et fournit du β-naphtol, au lieu du monochloronaphtol que l'auteur espérait obtenir.

Avec l'ammoniaque il donne, au lieu de sulfure de β-naphtylamine, de la β-naphtylamine et du naphtol.

Il se transforme partiellement, par l'action d'une émulsion alcoolique bouillante d'oxyde de mercure ou de nitrate d'argent ammoniacal, en une substance indifférente, cristallisée en feuillets rouge rubis, fusible à 164° et possédant la formule $C^{20}H^{12}SO^2$. Ce composé est facilement réduit par l'hydrogène naissant en monosulfure. C'est probablement un superoxyde ou une substance quinonique de la formule

$$C^{20}H^{12}SO^2 = S(C^{10}H^6)^2O^2.$$

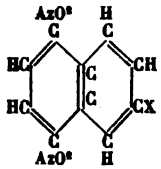
Par oxydation du monosulfure au moyen de l'acide nitrique étendu, il se forme de l'acide phtalique, ce qui prouve que l'atome de soufre et les groupes hydroxyles appartiennent à la même moitié de la molécule.

L'acide nitrique fumant transforme l'éther diéthylique du monosulfure de β-naphtol, à la température d'un mélange de glace et de sel marin, en deux *dérivés dinitrés* isomères $S[C^{10}H^5(AzO^2)OC^2H^5]^2$ qui cristallisent tous deux en aiguilles de nuance et de solubilité différentes, fusibles à 235° et 202°.

Lorsqu'on nitre en refroidissant simplement avec de la glace et en présence d'acide sulfurique, il se forme un *éther éthylique du dinitronaphtol* $C^{10}H^5(AzO^2)^2OC^2H^5$ en aiguilles jaunes, soyeuses, fusibles à 215°.

L'ammoniaque alcoolique transforme, au-dessus de 200°, cet éther en une *dinitro-amido-naphtaline* $C^{10}H^5(AzO^2)^2AzH^2$ cristallisée en aiguilles jaunes et décomposable sans fondre.

Oxydé par l'acide nitrique, l'éther fournit de l'acide dinitrophtalique $C^6H^2\left\langle\begin{matrix}COOH\ (1)\\ COOH\ (2)\\ AzO^2\ (3)\\ AzO^2\ (6)\end{matrix}\right.$, d'où il résulte que la constitution de l'éther et de la dinitroamidonaphtaline est la suivante : ($x = OC^2H^5$ ou AzH^2) :



Disulfure de β-naphtol $S^2(C^{10}H^6.OH)^2$. — Il prend naissance

en chauffant pendant plusieurs heures le β-naphtol avec du soufre à 175-180°, ou par l'action du protochlorure de soufre dans des conditions variables sur le β-naphtol en solution dans le benzène ou le sulfure de carbone.

Ce dernier procédé de préparation ne fournit qu'une petite quantité de disulfure, tandis qu'il se forme comme produit principal du monosulfure.

Le disulfure se forme encore en quantité prépondérante lorsqu'on emploie le bromure de soufre dans la réaction.

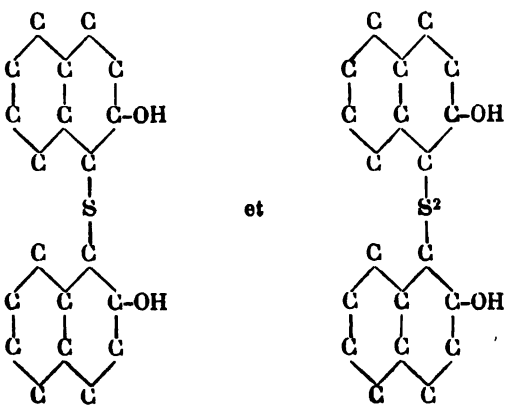
Le disulfure cristallise en aiguilles jaune soufre, minces, fusibles à 169° ; il est en général peu soluble.

Éther diéthylique $S^2(C^{10}H^6OC^2H^5)^2$. — Aiguilles grises, minces, fusibles à 158°,5, peu solubles.

Diacétate $S^2(C^{10}H^6OC^2H^3O)^2$. — Il cristallise difficilement et fond à 140°.

Dibenzoate $S^2(C^{10}H^6OC^7H^5O)^2$. — Petits prismes ou feuillets, fusibles à 187°. Chauffé au-dessus de 200° avec du cuivre, le disulfure de β-naphtol donne du β-dinaphtol.

Le β-dinaphtol, se transformant lorsqu'on le chauffe avec du zinc en poudre en α-dinaphtyle, et lorsqu'on le chauffe avec du chlorure de zinc, avec du chlorure de zinc ammoniacal ou avec du chlorure de zinc et d'aniline, en oxyde de dinaphtylène $\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\!\!>\!O$, en dinaphtylène-amine $\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\!\!>\!AzH$ et en dinaphtylène-phénylamine $\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}\!\!>\!AzC^6H^5$, qui sont très probablement des dérivés α de l'α-dinaphtyle, on peut admettre, pour les monosulfure et disulfure de β-naphtol, les formules de constitution suivantes :



Trisulfure d'α-naphtol $S^3(C^{10}H^6OH)^2$. — On l'obtient par l'action du protochlorure de soufre sur l'α-naphtol en solution dans le benzène. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune clair, amorphe, assez peu soluble, qui se décompose sans fondre.

Son *dibenzoate* $S^3(C^{10}H^6OC^7H^5O)^2$ est une poudre gris clair, amorphe, fusible à 161°.

L'auteur a constaté en outre que lorsqu'on fait agir à 100-125° le protochlorure de soufre sur le benzène en présence d'une petite quantité d'iode, il se forme un *hexasulfure* $(C^6H^5)^2S^6$, composé amorphe et insoluble dans la plupart des véhicules. F. R.

Sur les dinaphtyles ; R. WEGSCHEIDER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3199). — On ne connaît jusqu'ici parmi les picrates des dinaphtyles que celui de l'α-α; l'auteur a préparé les deux suivants :

Picrate d'α-β-dinaphtyle $C^{20}H^{14} + C^6H^2(OH)(AzO^2)^3$. — Il cristallise en aiguillles jaune d'or, fusibles à 155-156°.

Picrate d'i-dinaphtyle. — Il cristallise dans le benzène en prismes microscopiques, orangés, fusibles à 184°, décomposables par l'eau froide. On ne peut obtenir cette combinaison qu'en employant le benzène comme dissolvant. F. R.

Nouvelles synthèses de l'indigo et de matières colorantes analogues ; K. HEUMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3043 et 3431). — En se basant sur l'hypothèse de Baeyer qui, admet dans certaines réactions fournissant l'indigo la formation d'un produit intermédiaire, le *pseudo-indoxyle* $C^6H^4<\begin{smallmatrix}CO\\AzH\end{smallmatrix}>CH^2$ l'auteur a eu l'idée de chercher à préparer ce composé en partant du phénylglycocolle, duquel il suffirait d'éliminer une molécule d'eau comme le montre l'équation

$$C^6H^4.AzH.CH^2.CO\boxed{\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}} = H^2O + C^6H^4<\begin{smallmatrix}CO\\AzH\end{smallmatrix}>CH^2.$$

On pouvait seulement se demander si la séparation de l'atome d'hydrogène du noyau benzolique se ferait bien en position ortho.

Des recherches faites en employant des déshydratants ont donné des résultats négatifs; mais par contre, en chauffant le phénylglycocolle avec les alcalis caustiques, il se forme de l'indigo.

Voici comment on opère : on chauffe dans une cornue à l'abri de l'air 1 partie de phénylglycocolle avec environ 2 parties de potasse caustique jusqu'à 260°; le produit de la réaction mousse et se colore en brun-orangé foncé; lorsqu'une prise d'essai portée dans

l'eau donne lieu à la formation, à la surface du liquide, d'une pellicule cuivrée constituée par de l'indigo pur, il convient d'arrêter immédiatement la réaction. Après le refroidissement on dissout le produit de la fusion dans l'eau et on y fait passer un courant d'air; l'indigo se dépose en poudre volumineuse. On peut aussi oxyder en solution acide au moyen du perchlorure de fer.

L'auteur a supposé que dans cette synthèse la transformation du phénylglycocolle en pseudo-indoxyle pouvait donner lieu à la formation de divers isomères, car il n'est pas prouvé que la rupture du noyau se fasse entièrement en position ortho. Il a donc cherché un composé présentant les conditions nécessaires pour que cette rupture ne se fît qu'en position ortho, et il a trouvé dans l'*acide phénylglycocolle-orthocarbonique* $C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ AzH.CH^2.COOH \end{matrix}$ la combinaison désirée.

Cet acide, qu'on prépare par l'action de l'acide chloracétique sur l'acide anthranilique (orthoamidobenzoïque), donne, par l'action des terres alcalines ou mieux des alcalis caustiques, une réaction analogue à celle du phénylglycocolle. On chauffe 1 partie d'acide phénylglycocolle-orthocarbonique avec 3 parties de potasse caustique et 1 partie d'eau en remuant; la masse commence, vers 180-200°, à se colorer en jaune, puis en rouge-jaune; on chauffe jusqu'à ce que l'intensité de la coloration n'augmente plus, puis on coule le produit de la fusion refroidi dans 200 parties d'eau, et on fait passer dans la solution un courant d'air tant qu'il y a formation d'indigo. On peut, cela va sans dire, remplacer l'oxydation par l'air par celle du perchlorure de fer en solution acide.

Ce dernier procédé pour la préparation de l'indigo paraît être préférable au premier, car il permet de travailler surtout en employant la potasse caustique à une température inférieure de 60 à 80°.

Les deux modes de préparation qui viennent d'être décrits ont fait l'objet de demandes de brevet qui ont été transférées à la Badische anilin-und Sodafabrik. F. R.

Sur la synthèse de l'indigo au moyen de l'acide anilide-acétique; A. BIEDERMANN et R. LEPETIT (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3289). — La communication de Heumann (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3043) sur la synthèse de l'indigo engage les auteurs à annoncer qu'ils ont aussi réalisé cette synthèse en faisant réagir l'acide monochloracétique sur l'aniline en présence de soude caustique.

On mélange 1 molécule d'aniline avec 1 molécule d'acide monochloracétique, et l'on ajoute à ce mélange 3 ou 4 fois son poids de soude caustique réduite en bouillie avec de l'eau. On chauffe rapidement dans un ballon ; la masse prend une couleur jaune, puis orangé rouge, en dégageant des vapeurs d'aniline, d'eau, de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Le produit de cette fusion, après avoir été refroidi, est dissous dans l'eau et oxydé par un courant d'air ; il se forme de l'indigo qui se dépose, mais le rendement n'a pas pu être élevé au-dessus de 9 1/2 0/0.

La réaction se passe probablement d'après les équations suivantes :

$$C^6H^5AzH^2 + ClCH^2.COOH + KOH = KCl + H^2O + C^6H^5AzH.CH^2COOH,$$

$$2C^6H^5.AzH.CH^2COOH = 2H^2O + C^{16}H^{12}O^2Az^2 + H^2.$$

On arrive au même résultat en oxydant l'acide anilido-acétique.

Les auteurs ont cherché à empêcher la formation de l'hydrogène en faisant réagir molécules égales d'acides oxanilique et anilido-acétique, mais le rendement a été encore inférieur.

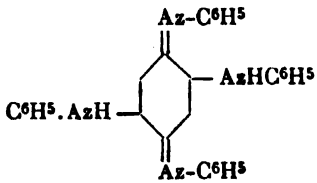
Le point faible de cette synthèse réside dans le fait que l'indigo se forme dans des conditions où il a de la tendance à se décomposer de nouveau en ses produits primitifs. F. R.

Sur les fluorindines ; O. FISCHER et **E. HEPP** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2789). — Les fluorindines ont une grande analogie avec les indulines. O.-N. Witt prépare la fluorindine type en chauffant l'azophénine au-dessus de son point de fusion ; H. Caro fait réagir le chlorhydrate d'orthophénylènediamine sur son produit d'oxydation.

Ces substances se forment également comme produits accessoires de la préparation des indulines.

D'ailleurs, presque toutes les indulines, chauffées au-dessus de leur point de fusion, donnent des corps fluorescents.

I. *Fluorindine de l'azophénine.* — Les auteurs ont démontré précédemment que l'azophénine est une dianilidoquinonanile



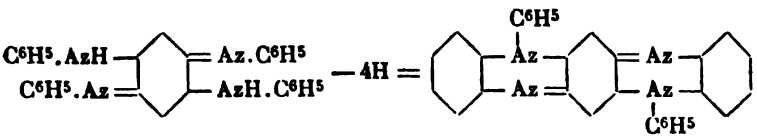
Lorsqu'on la chauffe pendant plusieurs heures, il y a formation

de fluorindine, et l'on observe qu'il se forme, comme produit intermédiaire, une matière colorante violette.

La fluorindine se prépare également en chauffant l'azophénine avec 2 à 3 parties de poudre de zinc. Elle forme des aiguilles brillantes à reflets mordorés, presque insolubles dans les divers dissolvants. Sa solution alcoolique violet-rouge présente une magnifique fluorescence rouge, rappelant celle du rose de Magdala. Cette solution rendue acide, devient bleu-gris avec une fluorescence rouge-brun. Le point de fusion n'a pu être déterminé ; le produit se sublime à haute température en donnant des vapeurs violettes.

La fluorindine résiste d'une façon remarquable aux agents chimiques ; ainsi l'acide chlorhydrique à 250°, et l'acide iodhydrique à 200° sont sans action.

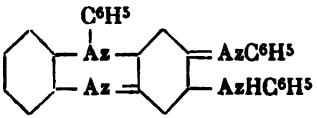
L'analyse lui assigne la formule $C^{30}H^{20}Az^4$ que les auteurs interprètent de la façon suivante :



Azophénine. Fluorindine.

C'est donc un dérivé de la triphénazine. Cette formule explique bien son obtention au moyen de l'azophénine, et ses rapports avec les indulines.

Le produit intermédiaire violet, dont nous avons parlé plus haut, est sans doute l'induline $C^{30}H^{22}Az^4$



II. *Fluorindine de la diamidophénazine.* — H. Caro a signalé une fluorindine analogue à la précédente, qu'il prépare en traitant l'orthophénylènediamine par la diamidophénazine, obtenue elle-même par oxydation de l'orthodiamine.

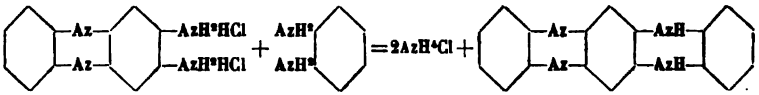
On chauffe à 170° un mélange de 4 parties de chlorhydrate de diamidophénazine et de 3 parties d'orthophénylènediamine ; puis on élève brusquement la température à 200-210° en l'y maintenant 10 à 15 minutes.

La masse noire obtenue, traitée à l'ébullition par de l'eau, puis par l'acide sulfurique étendu, donne comme résidu une poudre verdâtre insoluble, qui est le sulfate de fluorindine.

La base, obtenue au moyen de l'alcool ammoniacal, est insoluble dans la plupart des dissolvants. On arrive pourtant à la faire cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzine. Ce sont des feuillets verts brillants, très difficilement solubles dans l'alcool, avec une couleur rouge-violet et une fluorescence rouge-jaune.

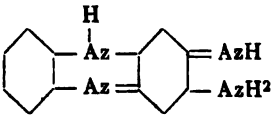
Les solutions de ses sels sont bleues et présentent une fluorescence rouge-brun.

Les auteurs appellent cette substance l'*homofluorindine*

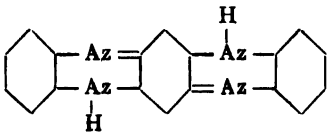


Homofluorindine.

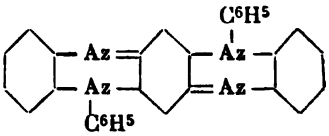
Mais, en admettant pour la diamidophénazine la formule



on pourrait mieux encore rapprocher les formules de la fluorindine et de l'homofluorindine



Homofluorindine.



Fluorindine = diphénylhomofluorindine.

E. E.

Sur la méso-anthramine ; F. GOLDMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2522. — Le dérivé amidé provenant de l'anthranol $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(AzH^2)\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$, qu'il convient d'appeler la *méso-anthramine*, fait le sujet de cette communication. Elle était intéressante à étudier en ce sens que son isomère, l'*anthramine* $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^3AzH^2$, a déjà été préparée, et qu'il s'agissait de vérifier si les différences remarquables qui existent entre les deux produits hydroxylés dont dérivent ces amines, l'anthrol et l'anthranol, se retrouvent dans celles-ci.

La méso-anthramine a été obtenue en chauffant, pendant douze heures à 200°, l'anthranol en poudre fine avec 20 fois son poids

d'ammoniaque à 25 0/0. Elle se présente sous la forme de lamelles dorées, peu stables à l'air, se décomposant en partie déjà au-dessous de 115°.

Cette base, peu soluble dans l'eau même bouillante, très facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme avec une fluorescence verte, fournit à l'oxydation, comme on pouvait le prévoir d'après sa constitution, de l'anthraquinone.

Son *chlorhydrate* $C^{14}H^{9}AzH^{2}.HCl$ est en aiguilles incolores, peu stables à l'air. Sa solution alcoolique est colorée par l'acide diazobenzine-sulfoné en rouge-fuchsine et laisse déposer un précipité rouge constitué par une matière colorante azoïque.

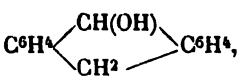
Dérivé mono-acétylé. — Aiguilles incolores, fusibles à 273-274°, assez difficilement solubles dans l'alcool et la benzine. Sa solution alcoolique est caractérisée par une fluorescence bleue. Ce composé est très stable ; on ne peut le saponifier qu'en le chauffant sous pression à 150° avec de la potasse alcoolique.

Dérivé diacétylé. — Feuillets incolores, fusibles à 159°. On l'obtient en chauffant pendant deux heures la solution du précédent dans l'anhydride acétique.

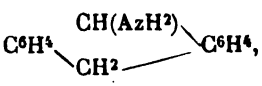
Hydrure de méso-anthramine $C^{14}H^{11}AzH^{2}$. — On l'obtient facilement en faisant bouillir une solution alcoolique de méso-anthramine avec l'amalgame de sodium. Il cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles, incolores, fusibles à 92°.

Son *chlorhydrate* cristallise en aiguilles blanches et se dissout facilement dans l'eau froide sans décomposition.

On sait que l'hydro-anthranol se décompose facilement en anthracène et eau lorsqu'on fait bouillir ses solutions, et en particulier sa solution alcoolique. L'hydrure de méso-anthramine possédant une constitution analogue à celle du dihydro-anthranol



Dihydro-anthranol,



Hydrure de méso-anthramine,

devait donner, dans les mêmes conditions, de l'anthracène et de l'ammoniaque, ce que l'expérience a confirmé. F. R.

Démonstration cristallographique de l'identité de la lactone pyranilpyroïque de Reissert avec la citraconanile ; R. ANSCHÜTZ (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2979). — L'identité de ces deux produits découverts par l'auteur (*Ibid.*, t **21**, p. 3252; t. **22**, p. 731 ; t. **22**, p. 887), ayant

été contestée par M. Reissert (*Ibid.*, t. **28**, p. 1620), l'auteur lui oppose des déterminations cristallographiques dues à M. Hintze, en outre de l'identité des autres propriétés physiques, par exemple le point de fusion, qui est de 98°. La forme cristalline dérive d'un prisme clinorhombique : $a : b : c = 2,7575 : 1 : 1,8152$; $\beta = 51°17'$. Faces : $m\ h^1\ p\ a^1\ a^{1/2}$. L. B.

Dérivés acides de l'o.-amidoquinoléine ; G.-M. KYRITZ [*Arch. d. Pharm.*, (3), t. **28**, p. 362-374]. — On obtient l'o.-amidoquinoléine en réduisant le dérivé nitré correspondant par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique.

Le *picrate* $C^9H^8Az^2.2C^6H^3Az^3O^7$, forme des flocons orangés, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond à 160-161° et détone à une température plus élevée.

L'*o.-acétamidoquinoléine* $C^9H^7Az^2(C^2H^3O)$ peut être préparée au moyen de l'anhydride, du chlorure ou de l'acide acétique à l'ébullition. Longues aiguilles blanches, de saveur amère, fusibles à 102°,5, très solubles dans l'alcool à 95 0/0, l'éther, le benzène, le chloroforme, solubles à 17° dans 2400 parties d'eau, assez solubles dans l'eau bouillante. Ce composé distille sans altération au-dessus de 300°.

O.-phtalylamidoquinoléine $C^9H^6Az^2(C^8H^4O^2)$. — Petis cristaux blancs, brillants et incolores, obtenus en chauffant un mélange d'o.-amidoquinoléine et d'anhydride phtalique d'abord vers 85-90°, puis à 130°, lavant le produit de la réaction au benzène bouillant et le faisant ensuite cristalliser dans l'alcool chaud. Ce corps fond à 227°,5 et distille sans altération à haute température. Il est presque insoluble dans l'eau chaude et dans l'éther froid, lentement soluble dans l'alcool bouillant, soluble à chaud dans l'éther et dans le chloroforme.

L'auteur n'a pas réussi à préparer de dérivé sulfoné de l'o.amidoquinoléine. AD. F.

Sur quelques combinaisons des alcaloïdes avec l'acide ferrocyanhydrique ; H. BECKURTS [*Arch. der Pharm.* (3), t. **28**, p. 347]. — La plupart des alcaloïdes, traités en solution chlorhydrique par le ferrocyanure de potassium, fournissent par double décomposition un sel neutre ou un sel acide, suivant qu'on opère en solution neutre ou en solution acide.

Les ferrocyanures acides d'alcaloïdes se décomposent plus ou

moins rapidement à l'air humide, en se colorant en bleu; ils présentent une forte réaction acide et décomposent les carbonates; les alcalis et les carbonates alcalins les transforment en ferrocyanures neutres.

Ferrocyanure acide d'atropine $C^{17}H^{23}AzO^{3}.FeCy^{6}H^{4}$.— Poudre amorphe, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans l'eau et dans le ferrocyanure de potassium.

Ferrocyanure acide de quinine $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}.FeCy^{6}H^{4}$.—Poudre amorphe verte, insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, soluble dans un excès d'eau ou de ferrocyanure.

Ferrocyanure acide de quinidine $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}.FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre cristalline d'un blanc jaunâtre, peu soluble dans l'eau, insoluble dans le chloroforme, l'alcool et l'éther.

Ferrocyanure acide de cinchonine $C^{19}H^{22}Az^{2}O.FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre cristalline orangée, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Ferrocyanure acide de cinchonidine $C^{19}H^{22}Az^{2}O.FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre cristalline rougeâtre, peu soluble dans l'eau.

Ferrocyanure acide de cocaïne $(C^{17}H^{21}AzO^{4})^{2}FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre blanche amorphe, très soluble dans un excès de ferrocyanure, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ferrocyanure acide de conicine $C^{8}H^{17}Az.FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre amorphe, blanche.

Ferrocyanure acide d'hydrastine $C^{21}H^{21}AzO^{6}.FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre blanche, amorphe, peu soluble.

Ferrocyanure acide de morphine $C^{17}H^{19}AzO^{3}.FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre blanche, cristalline, très soluble dans l'eau, bleuissant à l'air.

Ferrocyanure acide de narcéine. — Poudre cristalline, blanc-bleuâtre, peu soluble dans l'eau.

Ferrocyanure acide de narcotine $C^{22}H^{23}AzO^{7}.FeCy^{6}H^{4}$. — Précipité cristallin, blanc-bleuâtre, très volumineux, très soluble dans l'eau.

Ferrocyanure acide de pilocarpine $C^{11}H^{16}AzO^{2}.FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre blanche, cristalline, très soluble dans l'eau.

Ferrocyanure acide de spartéine $C^{15}H^{26}Az^{2}.FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre blanche, cristalline, très soluble dans l'eau.

Ferrocyanure acide de strychnine $C^{21}H^{22}Az^{2}O^{2}.FeCy^{6}H^{4}$. — Poudre cristalline d'un blanc légèrement bleuâtre, insoluble dans l'alcool et dans l'eau froide, se décomposant par l'eau bouillante avec mise en liberté d'acide ferrocyanhydrique.

Ferrocyanure acide de brucine $C^{23}H^{26}Az^{2}O^{4}.FeCy^{6}H^{4}$. — Cristaux blancs, prismatiques, bleuissant rapidement à l'air. AD. F.

Recherches chimiques sur l'écorce du nerium oleander; E. PIESCZEK [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 352-362]. — L'écorce du laurier-rose (nerium oleander) renferme deux glucosides, la rosaginine et la nériine, qu'on peut isoler par le procédé suivant.

L'écorce est pulvérisée grossièrement et épuisée par l'éther de pétrole; ce réactif dissout des graisses liquides, de la chlorophylle et une substance cristalline qui se décompose par la potasse alcoolique bouillante, qui n'est pas altérée par la potase aqueuse à froid, et dont l'étude n'est pas achevée.

L'écorce est ensuite épuisée par l'alcool à 97 0/0 à froid : la solution alcoolique fournit par concentration un résidu, qui laisse déposer par le repos des mamelons cristallins presque incolores de *rosaginine*. On purifie ce glucoside par lavage à l'eau froide, dissolution dans l'alcool à 97 0/0 bouillant et précipitation par l'eau. On obtient ainsi une poudre cristalline presque incolore, presque insoluble dans l'eau, l'éther de pétrole, l'éther, le chloroforme, très soluble dans l'alcool absolu, qui se dédouble par l'acide chlorhydrique faible au bain-marie, en donnant une résine jaune et un glucose. Ce glucoside fond à 171°; sa solution ne précipite pas par les réactifs suivants : tannin, chlorure de platine, chlorure mercurique, iodure de potassium ioduré, réactif de Nessler, sous-acétate de plomb ammoniacal. Il est soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés. Sa composition est la suivante : C=62,33 : H=8,22; O=29,45. La rosaginine présente des propriétés toxiques extrêmement prononcées : à la dose de $0^{gr},01$ chez la grenouille, de $0^{gr},04$ chez le lapin, elle provoque successivement la paralysie musculaire sans abolir les réflexes, puis l'exagération des réflexes, le ralentissement de la respiration, l'opisthotonos et enfin la mort, avec le cœur en diastole. A doses très faibles, elle paraît provoquer des anesthésies locales, à la façon de la cocaïne.

Les eaux-mères d'où s'est déposée la rosaginine, additionnées de tannin, fournissent un précipité qui renferme la *nériine*, déjà décrite par M. Schmiedeberg (*Arch. f. exper. Path. u. Pharm.*, 1883, t. **16**, p. 149). Pour l'isoler, on dissout le tannate dans l'alcool faible et on fait digérer la solution avec de la litharge jusqu'à ce qu'une goutte du liquide ne donne plus de précipité par le chlorure ferrique. On filtre alors, on élimine les dernières traces de plomb par l'hydrogène sulfuré et on évapore; il se dépose une trace de

rosaginine qu'on sépare par le filtre; on évapore ensuite la liqueur à siccité, on reprend le résidu par l'alcool absolu et on précipite la solution par l'éther. La nériine est une poudre jaune-citron, amorphe, très amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther et dans l'éther de pétrole. Ses solutions sont neutres et réduisent lentement à chaud le réactif cupropotassique. L'acide chlorhydrique la décompose avec formation d'un glucose. Sa composition est la suivante : C = 54,39 ; H = 7,50 ; O = 38,11. La nériine donne par le tannin un précipité jaune, soluble dans un excès de réactif ; par le sous-acétate de plomb, un précipité jaune clair. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré : la solution sulfurique, exposée aux vapeurs du brome, prend une magnifique couleur violet pourpré, puis passe peu à peu au violet pur.

L'écorce du laurier-rose renferme, outre les deux glucosides précédents, une huile volatile avec la vapeur d'eau et un composé cristallisé, qui est peut-être identique avec l'ombelliférone : ce dernier n'a pas été obtenu à l'état de pureté; on le rencontre surtout dans les vieilles écorces, et on l'isole en mettant à profit sa solubilité dans l'alcool faible et dans l'éther : sa solution aqueuse donne par la potasse une fluorescence bleu de ciel; sa solution dans l'acide sulfurique concentré présente aussi une fluorescence bleue. AD. F.

Recherches sur la strychnine; H. BECKURTS (*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 313-326).— *Monobromostrychnine* $C^{21}H^{21}BrAz^2O^2$. — On ajoute peu à peu de l'eau de brome (2 at.) à une solution de bromhydrate de strychnine; il se fait un précipité jaune volumineux, qui disparaît par l'agitation; on obtient enfin une liqueur rougeâtre que l'on précipite par l'ammoniaque; on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. Belles lamelles rhombiques fusibles à 222°, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, très solubles dans l'alcool, le chloroforme, le benzène. La solution aqueuse est alcaline et présente une saveur amère et persistante. Ce corps fournit avec l'acide sulfurique concentré une dissolution incolore, qui donne avec le dichromate de potassium une coloration bleu clair très fugace.

Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{21}BrAz^2O^2.HCl$ cristallise en lamelles rhombiques, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le *chloroplatinate* $(C^{21}H^{21}BrAz^2O^2.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité cristallin, d'un jaune clair, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *bromhydrate* $C^{21}H^{21}BrAz^2O^2.HBr$ forme de petites aiguilles brillantes et plates, peu solubles.

Le *nitrate* $C^{21}H^{21}BrAz^2O^2.AzO^3H$ est en petits prismes; si l'on emploie dans sa préparation un excès d'acide, on n'obtient que des résines jaunes.

Le *sulfate* $(C^{21}H^{21}BrAz^2O^2)^2SO^4H^2 + 7H^2O$ forme de longues aiguilles brillantes, groupées en étoiles.

L'*iodométhylate* $C^{21}H^{21}BrAz^2O^2.CH^3I$ se présente en lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme; chauffé, il se charbonne sans fondre. Traité par l'oxyde d'argent et l'eau, il donne l'*hydrate d'ammonium quaternaire*

$$C^{21}H^{21}BrAz^2O^2.CH^3.OH + 4H^2O,$$

qui cristallise en aiguilles très solubles dans l'alcool et dans l'eau, et se charbonnant sans fondre à 260°; cet hydrate se colore en jaune à la lumière; il donne avec l'acide sulfurique et le dichromate de potassium une coloration violette très instable.

Mononitrobromostrychnine $C^{21}H^{20}O(AzO^2)BrAz^2O^2$.— On l'obtient en dissolvant le nitrate de bromostrychnine bien desséché dans dix fois son poids d'acide sulfurique concentré et bien refroidi, abandonnant pendant trois jours, puis versant dans un excès d'eau et précipitant par l'ammoniaque. Après cristallisation dans l'alcool, ce corps forme des prismes d'un jaune clair, très solubles dans l'acétone et dans l'alcool, peu solubles dans le chloroforme, l'éther, l'eau et le benzène; il donne avec l'acide sulfurique et le dichromate la coloration violette de la strychnine.

Le *bromhydrate* $C^{21}H^{20}(AzO^2)BrAz^2O^2.HBr$ est une masse jaune, amorphe; il en est de même du *chlorhydrate*

$$C^{21}H^{20}(AzO^2)BrAz^2O^2.HCl;$$

ce dernier est très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool faible. Le *chloroplatinate* $[C^{21}H^{20}(AzO^2)BrAz^2O^2.HCl]^2PtCl^4$ est un précipité cristallin, jaune, peu soluble dans l'alcool.

Amidobromostrychnine $C^{21}H^{20}(AzH^2)BrAz^2O^2$. — On chauffe pendant quelques heures au bain-marie une solution chlorhydrique de nitrobromostrychnine avec des lames d'étain, jusqu'à décoloration; on élimine l'étain par l'acide sulfhydrique, on précipite par l'ammoniaque et on fait cristalliser dans l'alcool. Petites aiguilles brunâtres, groupées en mamelons, peu solubles dans l'éther, l'acétone, le chloroforme. La solution se résinifie rapidement. Cette base ne donne pas de coloration par l'acide sulfurique et le dichromate. Elle se ramollit à 140° et fond à 180°.

Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{20}(AzH^2)BrAz^2O^2$ est en petits prismes bleuâtres, solubles dans l'eau; la solution se résinifie rapidement.

Le *chloroplatinate* $[C^{21}H^{20}(AzH^2)BrAz^2O^2.HCl]^2PtCl^4$ est une poudre jaune, qui se colore rapidement en violet au contact de l'air.

Dibromure de bromostrychnine $C^{21}H^{21}BrAz^2O^2.Br^2$. — On ajoute un excès d'eau de brome (2 mol. au moins) à une solution de bromhydrate de strychnine : il se fait un précipité jaune persistant répondant à la formule ci-dessus, et les eaux-mères renferment de la bromostrychnine. Ce dibromure se décompose à 130-140°; il se dissout dans l'acide acétique bouillant, et la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux rhombiques jaunes, bien formés.

Chauffé avec de l'alcool, il se décompose avec formation d'aldéhyde, d'acide bromhydrique et de bromostrychnine.

Traité par l'hydrogène sulfuré, il fournit une base très altérable dont l'étude n'est pas terminée. AD. F.

Recherches sur la brucine ; H. BECKURTS [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 326-330]. — Une solution de bromhydrate de brucine fournit, par l'addition d'eau de brome, un précipité d'abord violet, puis brun et enfin jaune, qui, après dessiccation, répond à la formule $C^{23}H^{26}Br^3Az^2O^4$. Ce corps est déliquescent; sa solution alcoolique est alcaline; chauffé, il se décompose vers 150° en perdant du brome. Soumis à l'action de l'eau bouillante, il se dissout en un liquide acide, rouge cerise, qui fournit par concentration d'abord des cristaux de bromhydrate de brucine, puis une matière hygroscopique, d'un brun rouge, amorphe, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme, très soluble dans l'eau, et ayant la composition d'une *dibromobrucine* $C^{23}H^{24}Br^2Az^2O^4$.

La brucine se dissout dans l'eau de chlore en donnant une solution rouge qui, soumise à l'évaporation, perd de l'acide chlorhydrique et fournit un résidu amorphe, d'un rouge brun, insoluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'alcool absolu, soluble dans l'eau, et présentant la composition d'une *dichlorobrucine* $C^{23}H^{24}Cl^2Az^2O^4$.

On peut utiliser cette dernière réaction pour reconnaître la strychnine en présence de la brucine : on traitera le mélange par l'eau de chlore, qui dissout la brucine à l'état de composé chloré; le résidu insoluble dans le réactif sera soumis à la recherche de la strychnine par l'acide sulfurique et le dichromate de potassium.

AD. F.

Détermination de la valeur des graines de strychnos et de leurs préparations ; H. BECKURTS [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 330-347]. — Pour se rendre compte

de la richesse en alcaloïdes des graines de strychnos, l'auteur recommande le procédé suivant : on pulvérise 10 grammes de graines et on les épuise par un mélange de 75 parties de chloroforme et de 25 parties d'ammoniaque alcoolique; on évapore le liquide; on reprend le résidu par un mélange de 5 centimètres cubes d'eau, 5 centimètres cubes d'ammoniaque à 10 0/0 et 5 centimètres cubes d'alcool; la liqueur ainsi obtenue est épuisée successivement par 20, 10 et 10 centimètres cubes de chloroforme; on évapore à sec la liqueur chloroformique, on fait digérer le résidu avec 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1/10 normal, au bain-marie pendant cinq minutes; on filtre et on lave tant que l'eau de lavage est acide; on titre ensuite l'excès d'acide employé à l'aide d'une solution de soude 1/100 normale. Un centimètre cube d'acide chlorhydrique 1/100 normale correspond à 0gr,00364 d'un mélange à parties égales de strychnine et de brucine.

Pour examiner un extrait, on en prend 2 grammes, qu'on épuise par un mélange de 10 centimètres cubes d'alcool et 10 centimètres cubes d'ammoniaque étendue de son volume d'eau; on épuise ensuite successivement cette liqueur par 20, 10 et 10 centimètres cubes de chloroforme, et on continue comme précédemment.

S'il s'agit d'une teinture, on en évapore 50 grammes, que l'on traite ensuite comme un extrait.

Si l'on veut évaluer séparément les quantités de strychnine et de brucine, on déterminera comme précédemment l'excès d'acide chlorhydrique employé; puis, dans une portion de la liqueur acide, on précipitera la strychnine au moyen d'une solution titrée de ferrocyanure de potassium; on convertira par le calcul le ferrocyanure employé en acide chlorhydrique et on retranchera le nombre ainsi obtenu du chiffre exprimant l'acidité totale; le nouveau nombre obtenu indique la richesse en brucine, à raison de 0gr,0034 pour 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique 1/100 normal. Il faut seulement, pour effectuer la précipitation de la strychnine par le ferrocyanure, prendre quelques précautions ayant pour but d'éliminer les substances étrangères qui gênent la précipitation. A cet effet, on évapore la liqueur chlorhydrique à siccité en présence d'un excès d'ammoniaque; on reprend le résidu par de l'alcool chaud; on filtre, on évapore à sec, on reprend par l'eau acidulée; on ajoute au liquide un tiers de son volume d'alcool, on le sursature par l'ammoniaque et on l'épuise à trois reprises par 20, 10 et 10 centimètres cubes de chloroforme. On évapore le chloroforme, on reprend le résidu par un volume connu d'acide chlorhydrique au 1/10 normal, et c'est dans ce liquide que l'on dose

l'acidité et que l'on effectue d'autre part la précipitation par le ferrocyanure. AD. F.

Sur le phénol de l'huile de sassafras; C. POMERANZ (*Mon. f. Chem.*, t. **11**, p. 101-104). — L'auteur a reconnu que le phénol contenu dans l'essence de *laurus sassafras* n'est autre que l'eugénol. AD. F.

Note préliminaire sur la lobéline; H. PASCHKIS et **A. SMITA** (*Mon. f. Chem.*, t. **11**, p. 131-133). — Les auteurs extraient la lobéline de la *Lobelia inflata* en épuisant cette plante par l'acide acétique, alcalinisant la solution et épuisant par l'éther; ils se servent aussi des extraits commerciaux de la plante, qui présentent une réaction acide, et qu'ils épuisent simplement par l'eau. Pour purifier l'alcaloïde, on l'enlève à sa solution éthérée par l'acide chlorhydrique faible, puis on alcalinise et on épuise de nouveau par de l'éther; après trois traitements semblables, on distille dans un courant d'hydrogène.

La description de la lobéline et de ses sels fera l'objet d'un mémoire ultérieur; aujourd'hui les auteurs se contentent d'annoncer qu'en oxydant l'alcaloïde par le permanganate en solution alcaline ils ont obtenu de l'acide benzoïque. AD. F.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage de l'arsenic; F. BOAM (*Chem. News*, t. **61**, p. 219). — Cette méthode permet de doser rapidement l'arsenic dans les minerais : on prend 1 gramme à 1gr,5 de minerai pulvérisé et séché à 100°. On attaque par 25 centimètres cubes d'acide azotique, et on évapore à sec. Après refroidissement, on ajoute 30 centimètres cubes d'une solution de NaOH à 30 0/0, on fait bouillir un instant, on filtre et on dilue à 250 centimètres cubes. On prend 25 centimètres cubes de cette solution, à laquelle on ajoute une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique (1 p. acétate de sodium et 50 p. acide acétique) jusqu'à réaction acide. On fait bouillir le mélange et on titre au moyen de la solution d'urane. X. R.

Sur le dosage de l'acide vanadique dans les tungstovanadates; A. ROSENHEIM (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3208). — A la fin d'un récent mémoire sur les tungstovanadates (*Ibid.*, p. 3060; *Bull.*, 3e s.), M. Rothenbach dit que la coloration violette que produit l'acide sulfureux sur une solution d'un tungstovanadate additionnée d'acide phosphorique n'est pas due à une réduction de l'acide phosphotungstique. Ainsi une solution d'acide hypovanadique, bien exempte d'acide sulfureux, colore en violet sale l'acide phosphotungstique, ce qui, d'après M. Rosenheim, serait dû à une réduction partielle de l'acide tungstique.

M. Rosenheim répond qu'il n'a jamais dit que l'acide sulfureux pût réduire l'acide phosphotungstique; il a même prouvé le contraire (Thèse, Berlin, 1888; *Lieb. Ann. Ch.*, t. **251**, p. 201; *Bull.*, 3e s., t. **3**, p. 85). Il est, du reste, d'accord avec M. Rothenbach pour dire que cette réduction est bien le fait de l'acide hypovanadique, corps très réducteur, et non de l'acide sulfureux.

Mais, au point de vue analytique, ce phénomène n'a fort heureusement aucune influence : en effet, lorsqu'on a réduit par l'acide sulfureux un mélange d'acides vanadique et tungstique, peu importe que l'acide hypovanadique formé ait partiellement réduit l'acide tungstique. Quelle que puisse être la répartition de l'oxygène entre les deux oxydes, le pouvoir réducteur de leur masse totale demeure invariable. L. B.

Dosage volumétrique du cuivre; R. FESSENDEN (*Chem. News*, t. **61**, p. 183). — Le titrage au moyen du cyanure de potassium donne des résultats incertains et variables quand on opère en présence de l'ammoniaque. L'auteur ajoute à la solution cuivrique à titrer un excès de carbonate de sodium. La décoloration qui indique la fin de l'opération est très nette et les nombres obtenus sont bien concordants. X. R.

Dosage colorimétrique du tannin dans les écorces, etc.; S. MINSDALE (*Chem. News*, t. **62**, p. 19). — On prépare les deux dissolutions suivantes : 1° on dissout 0gr,04 de ferricyanure de potassium dans 500 centimètres cubes d'eau, et on ajoute 1cc,5 de solution de chlorure ferrique; 2° on dissout 0gr,04 de tannin pur, séché à 100°, dans 500 centimètres cubes d'eau.

0gr,8 de l'écorce à essayer sont épuisés par de l'eau bouillante, et on amène la solution à un volume de 500 centimètres cubes.

On prend six tubes à essais colorimétriques; on met dans le premier tube 5 gouttes de la solution tannique à essayer, et, dans

les autres tubes, 4, 5, 6, 7 et 8 gouttes de la solution type de tannin. On verse ensuite dans chacun des tubes 5 centimètres cubes de la solution ferrique, et, au bout d'une minute, on y ajoute environ 20 centimètres cubes d'eau. On compare l'intensité colorimétrique du premier tube avec les cinq types. Le nombre de gouttes de solution tannique type employé pour obtenir l'intensité correspondante donne directement la quantité de tannin pour cent contenue dans l'écorce à essayer.

Si la substance contient plus de 10 0/0 de tannin, il est bon de diluer sa solution. Si elle en renferme moins de 1 à 1.5 0/0, on opère sur une infusion de 8 grammes d'écorce par 500 centimètres cubes. X. R.

Sur une falsification de l'huile de lin; A. AIGNAN (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1273). — L'huile de lin est fréquemment falsifiée par une addition d'*huile de résine*. Les peintures contenant de l'huile de résine adhèrent mal et se fendillent. On peut reconnaître cette falsification au moyen du polarimètre, l'huile de lin pure n'ayant pas de pouvoir rotatoire.

Un mélange d'huiles fait tourner à droite le plan de polarisation d'un angle très sensiblement proportionnel à la quantité d'huile de résine qu'il contient. Pour une épaisseur de 20 centimètres, en appelant h le poids d'une huile de résine contenue dans un poids 100 du mélange, on a

$$h = [\alpha]_D \frac{15}{14}.$$

P. A.

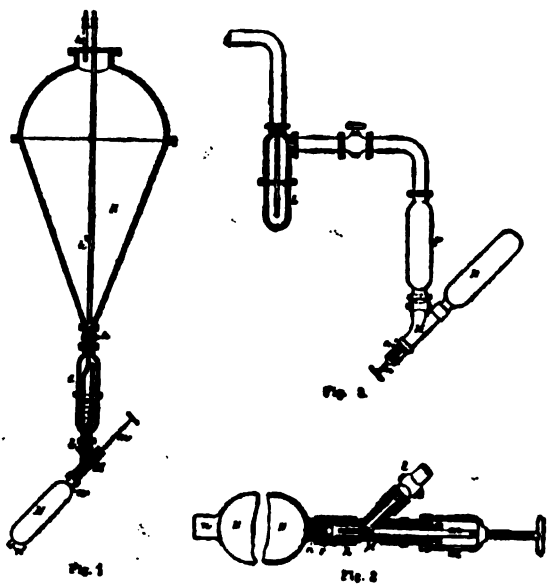
Sur la détermination quantitative du furfurol et des pentaglucoses; A. GÜNTHER et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1751). — Les auteurs ont substitué au procédé de dosage du furfurol à l'état d'hydrofurfuramide l'action d'une liqueur titrée de phénylhydrazine en se servant d'acétate d'aniline pour indiquer la fin de la réaction. On peut ainsi déterminer le furfurol à 1 ou 2 0/0 près.

D'autre part, comme les sucres en C^6, l'amidon, etc., ne fournissent que des traces de furfurol par l'action des acides minéraux, tandis que le xylose, l'arabinose et autres sucres en C^5 en donnent environ 50 0/0 de leur poids, on peut ainsi déterminer les produits qui se forment par l'action des acides étendus sur les diverses substances végétales. O. S. P.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Appareil pour fabriquer, emmagasiner et transporter le chlore liquide; J. B. HANNAY (*D. R. P.*, n° 49742 et *Eng. Pat.*, n° 4037; *Zeit. f. angew. Chem.*, 1890, p. 184, et *Chem. Ind.*, 1890, p. 509). — L'auteur produit le gaz chlore par les procédés connus et le fait arriver dans de l'eau maintenue à 0° environ. Les absorbeurs sont disposés en batterie où le gaz passe méthodiquement.

Quand le premier vase est saturé, on le retire; on fait arriver le



gaz dans le vase n° 2 et, après avoir vidé le premier, on le place à la fin de la batterie.

L'hydrate de chlore est séparé, comprimé et introduit dans le réservoir K (*fig.* 1) où il doit être liquéfié; l'appareil est fermé, puis chauffé extérieurement. Le chlore liquéfié se sépare et vient former au fond du vase une couche au-dessus de laquelle se trouve l'eau mise en liberté.

Ce réservoir est en communication avec un large tube L conte-

nant de l'acide sulfurique destiné à retenir l'eau entraînée avec le chlore liquide. Ce tube L est lui-même en communication avec le récipient N où on emmagasine le produit.

Ce récipient est un tube en acier fermé à une extrémité et mun à l'autre extrémité d'une tubulure *n* fermée par un bouchon à vis *r*. L'appareil est vissé sur la garniture M_1 dont on trouvera les détails dans la figure 2, et on le met en communication avec le tube desséchant L en soulevant la cheville *r* au moyen de la tige filetée *m*.

La manœuvre de l'appareil est des plus simples. On ouvre le robinet K, le chlore liquide arrive au fond du vase L, traverse la couche d'acide sulfurique et, en ouvrant le robinet *l*, passe dans le récipient N. Lorsque l'appareil est rempli, on ferme les robinets et on bouche le récipient au moyen du bouchon à vis *r*, qu'on manœuvre comme précédemment. On détache le récipient qu'on remplace par un autre, qui est rempli de la même façon.

Pour vider l'appareil, on visse sur le récipient une pièce analogue à la pièce M, qui permet de l'ouvrir ou de le fermer selon les besoins.

La figure 3 représente une modification de l'appareil.

A. et P. B.

Sur la stabilité des solutions de permanganate de potassium; R. ODDY et **J.-B. COHEN** (*Soc. Chem. Ind.*, 1890, p. 17). — On sait que les solutions aqueuses de permanganate de potassium s'appauvrissent progressivement lorsqu'on veut les conserver, mais on n'avait pas déterminé l'importance de la diminution du titre. Les auteurs ont fait ce travail. Ils ont dissous 5 grammes de permanganate de potassium dans 1 litre d'eau; la solution fut maintenue à l'ébullition pendant deux à trois heures, puis, après refroidissement, portée à 1 litre. Ils ont ensuite déterminé le titre de cette solution par deux procédés, au moyen du fer pur dissous dans l'acide sulfurique et par le sulfate de fer ammoniacal, qui donnent du reste des résultats identiques. La liqueur fut alors divisée en deux portions et placée dans deux flacons bien bouchés, dont l'un fut conservé à la lumière et l'autre à l'obscurité pendant quatre mois. Dans l'intervalle, ils prirent de temps en temps le titre de la solution; ils ont constaté ainsi que la lumière n'a guère d'influence sur la décomposition et que la richesse de la solution diminue graduellement. Voici le résumé des résultats obtenus :

DATE	RICHESSE DE LA SOLUTION de MnO^4K en gramme de fer par centimètre cube. — A la lumière.		RICHESSE DE LA SOLUTION de MnO^4K en gramme de fer par centimètre cube. — A l'obscurité.	
	Par le fer.	Par le sel double.	Par le fer.	Par le sel double.
1887				
14 novembre	0,00968	»	0,00968	»
1er décembre	0,00964	0,00963	0,00964	0,00963
10 décembre	0,00960	0,00960	0,00963	0,00960
20 décembre	0,00961	0,00950	0,00950	0,00962
1888				
10 janvier	0,00955	0,00959	0,00959	0,00959
8 mars	0,00940	0,00941	0,00948	0,00952

On voit que la perte est d'environ 1 0/0 tous les deux mois. Il en résulte que les solutions de permanganate de potassium, qui ont été portées à l'ébullition, ne doivent être titrées que tous les quinze jours; dans l'intervalle, la diminution de titre n'excède pas les erreurs d'expérience et peut être négligée. A. et P. B.

Sur la pourpre produite par le « purpura lapillus »; A. LETELLIER (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 307). — D'après Strabon et Pline, la pourpre ancienne était infecte à la teinture; celle du Purpura lapillus ne l'est pas moins. Des chimistes auraient reconnu l'odeur du sulfure d'allyle.

Les essais suivants montrent que cette odeur est bien due à du sulfure d'allyle, mélangé de cyanure et de sulfocyanate.

En effet, en agitant à la lumière les bandelettes à pourpre dans l'eau distillée sous une couche d'éther, on obtient, après évaporation de l'éther, une couche graisseuse qui rougit par l'acide sulfurique fumant. Ce résidu éthéré renferme du soufre, car, chauffé en tube scellé avec de l'acide azotique, il fournit de l'acide sulfurique.

Chauffé avec de la potasse alcoolique, le corps dégage de l'ammoniaque; donc, il renferme du cyanogène. Mis en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque jaune, il colore en rouge le perchlorure de fer. P. A.

Principes résineux du caoutchouc; H.-L. TERRY (*Soc. Chem. Ind.*, 1889, p. 173). — Spiller [*Journ. Chem. Soc.* (2), t. **3**, p. 44] a montré que le caoutchouc, qui a subi l'oxydation de l'air, contient une certaine proportion d'un principe résineux, so-

lide, qui, d'après Burghardt (*Soc. Chem. Ind.*, 1883, p. 189), serait acide, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, et donnerait, par combinaison avec les alcalis, des savons solubles dans l'eau froide. En outre, il se formerait dans l'oxydation du caoutchouc une autre résine possédant des propriétés toutes différentes, insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et non saponifiable par les alcalis. D'après Burghardt, le caoutchouc pur peut contenir jusqu'à 3 0/0 de résine soluble, mais pas de résine insoluble.

On n'a pas du reste d'analyse détaillée de ces produits.

La valeur commerciale des caoutchoucs dépend évidemment des proportions d'impuretés qu'ils renferment : sable, eau, résine, matières albuminoïdes, etc.

Ces impuretés influent beaucoup sur la qualité du produit : le caoutchouc de Para, par exemple, mélangé avec des matières étrangères, des produits d'Afrique ou d'Asie, perd ses propriétés spéciales, son élasticité, etc.

Par le lavage à l'eau, on peut enlever la plus grande partie des impuretés, sauf les résines qui sont insolubles dans l'eau.

L'auteur a étudié comparativement les résines qui existent normalement dans le caoutchouc et celles qui se forment dans l'oxydation du produit à l'air, ainsi que les caractères des résines des caoutchoucs de différentes origines.

La valeur du caoutchouc brut est inversement proportionnelle à la quantité de résine qu'il renferme, et dans le caoutchouc manufacturé, la proportion de résine mesure le degré d'oxydation du produit, en tenant compte, bien entendu, de la quantité préexistant dans l'échantillon.

ORIGINE DU PRODUIT	RÉSINE 0/0	POINT de fusion de la résine.	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
Para.....	1,2	5°	Produit mou, d'une couleur brun foncé.
Ceara.....	1,3	2	Produit mou, jaune.
Colombie	2,5	»	Produit sec, brun.
Mozambique.....	3,0	18	Produit poisseux, jaune.
Rio-Janeiro	5,8	64	Produit dur, pulvérulent, jaune pâle.
Madagascar.....	6,1	»	» »
Sierra Leone.....	7,4	»	Produit brun, poisseux.
Bornéo.....	7,9	28	Produit brun pâle, mou.
Assam	9,3 {5,3 / 4,0	12 / 82	Produit jaune. / Produit dur ressemblant à la gomme laque.
Mangabeira.....	10,5	48	Produit brun, pulvérulent.
Afrique (1).....	18,5	38	Produit brun foncé.
— (2).....	22,8	20	» »
— (3).....	41,2	20	» »

Le tableau précédant donne la teneur en résine des caoutchoucs de différentes origines avec le point de fusion et les propriétés physiques du produit.

Ces résultats sont ceux fournis par les caoutchoucs lavés à l'eau.

Pour doser la résine, on épuise le caoutchouc coupé en petits fragments par de l'alcool à 90° dans un appareil de Soxhlet. L'alcool est distillé et le résidu est lavé à l'eau, qui enlève les matières azotées et les sucres. La solution aqueuse donne souvent la réaction du glucose par la liqueur de Fehling. Cette réduction est due probablement à la présence du glucose provenant de la décomposition de certains glucosides naturels contenus dans le suc de l'arbre, ou encore à certains composés aromatiques réducteurs. Cette dernière hypothèse est très vraisemblable, car les résines isolées du caoutchouc semblent appartenir au groupe des gommes-résines aromatiques.

Ces résines sont des produits complexes, et on a pris comme point de fusion la température à laquelle elle commence à adhérer au tube.

La composition élémentaire de la résine de Rio, établie par combustion avec l'oxyde de cuivre, est la suivante :

C	75.72 0/0
H	10.59
O	13.69

Toutes les résines de caoutchouc examinées par l'auteur étaient solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone.

Résine de Para. — C'est un mélange de divers principes résineux mous et de composés phénoliques analogues à ceux du goudron de bois. Ce produit est particulier à la gomme élastique de Para et caractérise ce produit.

Résine du caoutchouc d'Afrique. — Par fusion avec la potasse, elle donne un phénol et des vapeurs aromatiques. Elle est insoluble dans les carbonates alcalins. Traitée par l'acide nitrique fumant, elle donne d'abord d'autres résines et finalement de l'acide oxalique. Elle est soluble dans l'essence de pétrole.

Résine de caoutchouc de Rio. — Par fusion avec la potasse, elle donne des vapeurs faiblement aromatiques, mais pas traces de phénols. Les alcalis et l'acide nitrique se comportent comme avec la résine précédente. Elle est peu soluble dans l'éther de pétrole.

Les résines de caoutchouc renferment des principes acides, qui

absorbent de la potasse et des composés non saturés qui fixent du brome dans les proportions suivantes :

ORIGINE DU PRODUIT.	POTASSE ABSORBÉE 0/0 de produit.	BROME FIXÉ 0/0 de produit.
Résine A de Spiller	20.08	129
Para	18.50	46
Afrique	6.27	80
Rio	6.04	26

Pour déterminer la proportion de potasse absorbée, on fait bouillir la résine avec un excès de potasse alcoolique, dont on dose l'excès par une liqueur titrée d'acide chlorhydrique en présence de phtaléine du phénol. Pour doser le brome que peut fixer la résine, on la traite en solution dans le chloroforme par un excès de brome ; on laisse en contact pendant quelques minutes, puis on ajoute de l'iodure de potassium et on titre l'iode mis en liberté par une liqueur d'hyposulfite de soude.

Les résines naturelles ne fournissent par de composés bromés solides, mais les caoutchoucs oxydés donnent, dans ces conditions, un produit insoluble dans l'éther, que l'auteur n'a pas étudié.

Le caoutchouc peut donc renfermer deux résines différentes : l'une A, décrite par Spiller, préexistant dans le caoutchouc et soluble dans l'alcool ; l'autre B, étudiée par Burghardt, donnée comme insoluble dans l'alcool absolu, et qui se forme dans l'oxydation à à l'air du produit ; cependant l'auteur a trouvé dans l'extrait alcoolique du caoutchouc un produit ayant toutes les propriétés de la résine B. Il est probable, du reste, que ces principes résineux se modifient plus ou moins dans certaines conditions.

Lorsque ces résines sont mélangées comme dans le caoutchouc brut, on les sépare de la façon suivante : l'extrait alcoolique du caoutchouc est ramené à sec au bain-marie ; on pèse dans un tube à essai taré $0^{gr},2$ environ du produit qu'on chauffe avec de la benzine. La résine B fond et s'attache aux parois du verre ; on décante la liqueur, on sèche le tube dans un courant d'air et on le pèse. La solution dans la benzine est évaporée à sec et on chauffe le résidu avec du carbonate de potasse, qui saponifie la résine A ; on jette la liqueur sur un filtre taré qu'on sèche et qu'on pèse. Par différence on a la résine A préexistant dans le caoutchouc. Dans les caoutchoucs vulcanisés on détermine la proportion de résine A que renferme le produit en diminuant du poids de la résine so-

luble dans la benzine la quantité de soufre qu'elle contient et qu'on dose en le transformant en acide sulfurique par l'acide nitrique fumant. A. et P. B.

Vulcanisation du caoutchouc, C. A. FAWSITT. (*Soc. chim. Ind.*, 1890, p. 368). — La vulcanisation du caoutchouc est une opération importante, car c'est d'elle surtout que dépend la qualité des étoffes imperméables et autres produits dans lesquels entre du caoutchouc.

L'auteur prétend que ces produits conservent longtemps toute leur élasticité quand le caoutchouc a été bien vulcanisé ; au contraire il se détériorent rapidement, deviennent cassants par l'action du froid lorsque l'opération a été mal faite.

Pour la vulcanisation du caoutchouc en emploie le soufre en fleurs ou des sulfures métalliques, mais ces produits ont l'inconvénient d'exiger une température assez élevée; le chlorure de soufre, qu'on emploie surtout pour la préparation des étoffes imperméables, ne présente pas cet inconvénient; l'opération peut se faire à froid.

Voici la manière d'opérer : on ramollit le caoutchouc avec du naphte, puis une machine le réduit à l'état de masse pâteuse. On étale cette masse en couches minces sur l'étoffe, on chasse le naphte par la chaleur et l'on fait passer l'étoffe ainsi enduite de caoutchouc entre deux rouleaux tournants dont l'un plonge dans une solution de chlorure de soufre dans le sulfure de carbone ou dans n'importe quel autre dissolvant. La surface du tissu s'imprègne de la dissolution. On chauffe ensuite l'étoffe pour chasser le sulfure de carbone et achever l'action du chlorure de soufre sur le caoutchouc, action qui consiste dans la substitution du soufre à l'hydrogène du caoutchouc avec formation simultanée d'acide chlorhydrique. Pour provoquer la décomposition totale du chlorure de soufre et chasser en même temps l'acide chlorhydrique formé, on fait suivre ordinairement cette opération d'un lavage en bain ammoniacal.

Le chlorure de soufre qu'il faut préférer pour cette opération est celui qui répond à la formule S^2Cl^2; il est plus riche en soufre que le produit SCl^2; on peut l'employer en solution plus concentrée et son action sur le caoutchouc est moins vive.

L'auteur a fait ensuite des expériences pour déterminer les quantités de soufre qui sont absorbées dans ce procédé, la concentration des solutions que l'on doit employer, le traitement spécial que l'on doit faire subir aux étoffes, enfin les différences qui peuvent

exister entre les produits préparés, soit par la même méthode, soit par des méthodes différentes.

Pour cela il prit du caoutchouc de différentes épaisseurs, $0^{mm},4$, $0^{mm},65$ et $1^{mm},1$, qu'il mit dans des solutions de chlorure de soufre dans le sulfure de carbone à différents degrés de concentration, 1 pour 60, 1 pour 30 et 1 pour 15. Dans certains cas la feuille de caoutchouc fut plongée dans le sulfure de carbone avant son introduction dans le bain de vulcanisation où on la laisse pendant un temps variant de 5 à 30 secondes. En sortant de ce bain, quelques échantillons furent lavés au sulfure de carbone. Après avoir été ainsi traité, le caoutchouc fut exposé au froid de l'hiver, à une température allant jusqu'à — 10°, et en même temps à un fort courant d'air.

Pendant ce temps les échantillons furent examinés avec soin, surtout par le grand froid, pour s'assurer s'ils restaient flexibles, élastiques, etc. Enfin, après neuf mois, l'auteur dosa le soufre dans chaque échantillon. Il résume, dans une série de tableaux, les données de ces expériences et les résultats fournis par chacune d'elles.

Il en résulte : 1° Que, toutes choses égales d'ailleurs, les feuilles de caoutchouc des 3 épaisseurs différentes données plus haut absorbent du soufre dans les rapports de 2,9 à 1,8 et à 1, de telle sorte que la feuille la plus mince est celle qui absorbe la plus grande quantité de soufre ;

2° Que l'épaisseur de la couche de caoutchouc et la concentration de la solution restant les mêmes, les quantités de soufre absorbées en 30, 15 et 5 secondes sont entre elles comme les nombres 2,1 à 1,4 et à 1, c'est-à-dire que la quantité de soufre fixée sur le caoutchouc augmente avec le temps d'immersion dans le bain de chlorure de soufre ;

3° Que, toutes choses égales, si on emploie des solutions diversement concentrées et aux degrés indiqués plus haut, les quantités de soufre fixées sur le caoutchouc varient dans les proportions de 3,9 à 1,7 et à 1 ; la solution la plus concentrée est celle qui agit avec le plus d'efficacité.

Si on ramollit d'abord le caoutchouc avec du sulfure de carbone, il absorbe ordinairement plus de soufre, sauf dans le cas où l'on emploie un bain de vulcanisation concentré et des feuilles épaisses de caoutchouc.

Si, après le passage dans le bain de vulcanisation, on traite le caoutchouc par le sulfure de carbone, on enlève une partie du soufre qui est surtout fixé à la surface du caoutchouc ; si l'on a

employé les solutions au 1/60, 1/30 et 1/15 on extrait par deux immersions dans le sulfure de carbone respectivement 28, 36 et 38 0/0 de soufre; par une seule immersion 22, 23 et 28 0/0 de soufre; lorsque l'immersion dure environ une minute, la quantité de soufre enlevée s'élève à 68 0/0 du soufre fixé dans le bain de S^2Cl^2. Le caoutchouc vulcanisé ainsi traité devient dur et cassant par les temps froids et perd son élasticité.

Le caoutchouc vulcanisé perd également une partie de son soufre si on le sèche avant de le passer en sulfure de carbone; dans ce cas il faut faire agir le sulfure de carbone pendant un temps plus long; en 1 minute on n'extrait plus que 19 0/0 de soufre; en 5 minutes on en extrait 65 0/0. Ici encore ce caoutchouc désulfuré perd une partie de ses qualités; il est encore élastique, mais se déchire très facilement.

Un caoutchouc vulcanisé renferme de 0.7 à 3 0/0 de soufre; la meilleure proportion est 1.4 0/0.

L'auteur fit des essais dans les mêmes conditions sur le caoutchouc en fils, dont il essaya ensuite la résistance à la traction; il arrive à la même conclusion, c'est-à-dire que le caoutchouc vulcanisé est bien supérieur au caoutchouc non vulcanisé.

Un fil de bonne qualité doit renfermer de 0.68 à 1.9 0/0 de soufre, en moyenne 1.25 0/0, nombre voisin de celui qu'on vient de trouver pour les caoutchoucs en lames.

Le traitement préalable du caoutchouc par le sulfure de carbone a pour effet d'augmenter la proportion de soufre absorbé, et le traitement après vulcanisation a pour effet d'enlever une partie du soufre déposé à la surface.

De ces expériences, il résulte que la concentration de la solution de chlorure de soufre ne peut pas être constante; elle dépend de la durée de l'action, de l'épaisseur du caoutchouc et du traitement au sulfure de carbone que l'on peut lui faire subir avant ou après l'opération principale.

En résumé, le mode opératoire le plus rationnel pour vulcaniser le caoutchouc par ce procédé consiste à ramollir d'abord le caoutchouc dans le sulfure de carbone, de le passer ensuite dans la solution vulcanisante, et ensuite de le plonger rapidement dans le sulfure de carbone. Le passage dans le sulfure de carbone doit être fait avec beaucoup de précautions.

Si le produit vulcanisé est maintenu trop longtemps dans le sulfure de carbone avant la vulcanisation, il perd une partie de ses qualités, et, après vulcanisation, le caoutchouc pourrait être dévulcanisé. Il faut seulement une courte immersion dans le sulfure

de carbone avant et après vulcanisation ; la dernière opération a seulement pour but d'éliminer de la surface du caoutchouc le chlorure de soufre et le soufre en excès.

Les résultats que nous venons de donner s'appliquent à la gomme pure ; mais généralement le caoutchouc manufacturé est très impur ; souvent il ne renferme guère plus que 10 0/0 de caoutchouc et jusqu'à 90 0/0 de produits étrangers. Le produit qui se prête le mieux à être mélangé avec le caoutchouc est l'huile de colza vulcanisée par le chlorure de soufre.

L'auteur résume ensuite les avantages de ce procédé de vulcanisation du caoutchouc par le chlorure de soufre :

1° Les dépenses sont moindres que dans les autres procédés, car les appareils sont moins coûteux, et on peut sulfurer sans interruption une quantité plus grande de caoutchouc ;

2° Il ne se produit aucune séparation de soufre à la surface même, lorsque le caoutchouc en renferme 9 0/0 ;

3° La vulcanisation se faisant à la température ordinaire, les étoffes ne sont pas altérées, ce qui est souvent le cas pour les autres procédés, qui nécessitent une température de 120° environ ;

4° Le caoutchouc vulcanisé par ce procédé ne renfermant qu'une très petite quantité de soufre, intimement fixé à la matière, et aucune autre matière étrangère, conserve une grande élasticité. Ainsi, le caoutchouc vulcanisé par le sulfure d'antimoine est moins élastique, car ce produit laisse dans le caoutchouc une matière étrangère qui lui enlève de ses qualités ;

5° Le caoutchouc ainsi préparé a plus belle apparence, et il est transparent, ce qui permet de l'employer à la fabrication des étoffes imperméables.

Ce procédé présente cependant quelques inconvénients :

1° Il ne s'applique pas à la vulcanisation du caoutchouc dont l'épaisseur dépasse 3 millimètres ;

2° Les produits obtenus possèdent souvent une odeur désagréable qui n'est, d'après l'auteur, qu'une conséquence de la mauvaise qualité des matériaux employés : le naphte et le sulfure de carbone ; cette mauvaise odeur disparaît, du reste, dès que les produits ont été exposés à l'air pendant quelques jours ;

3° Une autre objection qu'on a faite à ce procédé est que les produits qu'il fournit se détériorent rapidement. D'après l'auteur, cela ne se présenterait que dans le cas d'une fabrication défectueuse, car il possède des échantillons qui ont huit années d'existence et qui n'ont rien perdu de leurs bonnes qualités ;

4° On a aussi objecté que le maniement du sulfure de carbone

pouvait être dangereux pour la santé des ouvriers ; mais cet inconvénient est atténué par une bonne ventilation. On ne peut cependant pas le remplacer, car tous les autres dissolvants réagissent sur le chlorure de soufre. Du reste, d'après l'auteur, le chlorure de soufre agirait aussi à la longue sur le sulfure de carbone. Seul l'éther de pétrole bien purifié pourrait être employé ; mais ce dissolvant présente l'inconvénient de dissoudre mal le caoutchouc ; l'opération est ainsi plus longue et se fait moins bien.

En terminant, l'auteur cite un procédé de vulcanisation du caoutchouc, breveté par Abbott, dans lequel on ne fait usage d'aucun dissolvant ; le chlorure de soufre est vaporisé, et le caoutchouc n'est soumis qu'à l'action de sa vapeur qui vient le vulcaniser. On l'expose ensuite à l'action du gaz ammoniac. Ce procédé, que l'auteur a essayé, ne peut être appliqué qu'aux feuilles de caoutchouc dont l'épaisseur ne dépasse pas 25 millimètres environ, et le résultat est moins bon que par le procédé précédent.

A. et P. B.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Soc. d'Imp. Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 21.3.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 27 FÉVRIER 1891.

Présidence de M. LAUTH.

Est proposé pour devenir membre :

M. ACKERMANN, élève à l'École des mines, boulevard Saint-Michel, 60, présenté par MM. HANRIOT et BOUVEAULT.

M. BÉCHAMP présente diverses observations et réclamations de priorité sur l'action du phénol et des antiseptiques sur les microbes.

M. TANRET a extrait de diverses céréales un hydrate de carbone, la *lévosine*, dont la formule est $(C^{12}H^{10}O^{10})^4$. Ce corps est soluble dans l'eau et est précipité de sa solution par la baryte. Le précipité, traité par l'acide carbonique, régénère la lévosine. Elle fond vers 160° en s'altérant, est soluble dans l'eau et l'alcool faible, a un pouvoir rotatoire de — 36°, ne réduit pas la liqueur de Fehling et n'est altérée ni par les levures ni par la diastase. Les acides l'hydratent en donnant du lévulose. Elle s'unit avec les alcalis en donnant des sels ; avec les acides organiques elle fournit des éthers.

M. MOUREU, en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur le sel de sodium de l'acide acrylique, a obtenu le chlorure correspondant $CH^2=CH-COCl$, liquide bouillant à 78°, plus dense que l'eau, et irritant vivement les yeux ; à ce point de vue, il rappelle le chlorure de fumaryle. Le chlorure d'acrylyle fixe le brome à froid, avec dégagement de chaleur ; il est décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et acide acrylique qu'il est facile de caractériser en le transformant par le brome en acide dibromopropionique. L'alcool convertit le chlorure d'acryle en acrylate d'éthyle, qui se convertit en β-chloropropionate d'éthyle, en se combinant à l'acide

chlorhydrique qui prend naissance dans la réaction. L'auteur se propose de continuer ses recherches.

M. Hanriot a répété les expériences de MM. Monod, Lang et Quincke sur le nickel tétracarbonyle ; il signale divers essais infructueux pour en obtenir l'oxime. Il a constaté que ce composé possède un pouvoir toxique considérable, bien supérieur à celui de l'oxyde de carbone qu'il renferme ; l'oxygène de l'air diminue ce pouvoir toxique en le convertissant en oxyde de carbone et nickel. Le sang des animaux empoisonnés par ce composé présente les raies caractéristiques du sang oxycarboné.

MM. Béhal et Choay ont étudié les produits de décomposition spontanée du chloralammoniaque ; au bout de six mois, il se forme une couche aqueuse ammoniacale, puis une couche chloroformique, enfin un dépôt de cristaux formés de chlorure d'ammonium et de chloraldiformiamide, composé que les auteurs avaient désigné sous le nom de didéhydrotrichlorodioxypipérazine, et qu'ils ont reproduit par combinaison du chloral et de la formiamide. A l'ébullition, les acides le scindent en chloral ammoniaque et oxyde de carbone ; l'anhydride acétique le déshydrate ; en même temps il se forme un dérivé acétylé.

M. Béhal a obtenu, en faisant réagir la formiamide sur la paraldéhyde, de l'α-méthyl-γ-éthylpyridine, caractérisée par le point de fusion de son chloraurate et de son chloroplatinate, qui se dépose au bout de vingt-quatre heures.

M. Villiers a entrepris l'étude des ferments figurés sur divers hydrates de carbone ; il a constaté que le ferment butyrique convertit la fécule de pommes de terre en dextrines dont il indique les propriétés. Il insiste sur cette transformation de la fécule par l'action des ferments figurés sans l'intervention de diastases ; elle se produit en l'absence de maltose et de glucose. M. Villiers a obtenu, en outre, d'autres produits secondaires en petite quantité, notamment un corps très bien cristallisé ayant la composition de l'amidon et de la dextrine ; les résultats déjà obtenus lui donnent à penser que la matière amylacée des divers amidons et fécules n'a pas la même composition chimique.

M. Ph.-A. Guye indique une troisième méthode pour déterminer le poids moléculaire au point critique. Cette méthode, qui s'appuie sur l'équation des fluides telle qu'elle a été donnée par M. Sarrau consiste à calculer la densité critique par rapport à l'air, ramenée

à 0° et à 1atm par une formule qui offre quelque analogie avec la formule ordinaire des densités de vapeur, soit $d = 1146 \frac{\delta\theta}{\pi(1070 + \theta)}$, δ, π et θ étant les éléments du point critique (densité, pression et température) tels qu'ils sont donnés par l'expérience. La valeur de *d* ainsi obtenue est égale à M:28,87.

Appliquée à l'eau et à l'alcool méthylique, cette méthode conduit à des valeurs de *d* qui correspondent très sensiblement aux poids moléculaires doubles $H^4O^2 \times C^2H^8O^2$. Ce dernier résultat est la confirmation de ce que l'auteur avait trouvé précédemment.

M. Friedel offre à la Société, de la part des éditeurs, le *Cours de chimie analytique* de M. Silva publié par M. Engel, un *Traité de chimie métallurgique* de M. Jüpiner de Jonstorff, traduit de l'allemand par M. Vlasto, et les deux volumes de conférences faites dans son laboratoire à la Sorbonne.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 36. — Nouveaux procédés d'oxydation des minerais de chrome et de fabrication des chromates; par MM. J. MASSIGNON et E. VATEL.

La fabrication des chromates et bichromates de potasse et de soude représente aujourd'hui une industrie très importante, l'emploi de ces sels s'étant très développé depuis quelques années dans les procédés de teinture notamment et pour la production de l'électricité par les piles à bichromate et acide chromique.

Ainsi, la consommation de ces sels, en France seulement, est en moyenne de 2 millions de kilogrammes par année, représentant une valeur d'environ 2 millions de francs.

Bien qu'il n'existe plus d'usines produisant ces sels en France, on voit tout l'intérêt que présenterait une méthode nouvelle de fabrication, qui permettrait d'en abaisser le prix de revient. Nous pensons que notre nouvelle méthode d'oxydation des minerais de chrome permettra d'atteindre ce résultat.

La méthode actuelle de fabrication des bichromates consiste à faire un mélange intime de : minerai de chrome très finement pulvérisé ; chaux (en grand excès) ; potasse ou soude (suivant le chromate à fabriquer), ou sels correspondants de ces deux bases,

Ce mélange est chargé dans des fours à réverbère aménagés de telle sorte que l'on fasse passer, pendant six à huit heures, un très grand excès d'air à travers le combustible, la masse étant maintenue à une très haute température. Pendant l'opération, on brasse la masse dans le four pour amener toutes les parties au contact de l'air chaud et obtenir l'oxydation du sesquioxyde de chrome du minerai. Lorsque l'oxydation ne fait plus de progrès, on retire la masse du four et on la laisse refroidir. Le bichromate est alors obtenu en lessivant, traitant par l'acide sulfurique et faisant cristalliser.

Cette méthode de fabrication présente plusieurs graves inconvénients, savoir :

1° Une énorme dépense de combustible dans les fours d'oxydation, par suite de la haute température qu'il faut y maintenir d'une façon prolongée et avec un très grand excès d'air ;

2° Une main-d'œuvre très pénible et coûteuse pour remuer la matière sur la sole des fours pendant toute la période d'oxydation;

3° Des pertes d'alcalis, d'abord par volatilisation et entraînement par les gaz chauds, puis par la combinaison avec la gangue des minerais, notamment la silice, en formant des silicates de potasse ou de soude ;

4° Par suite, l'impossibilité d'employer des minerais pauvres ou siliceux ;

5° Une perte de minerai non attaqué, en raison des difficultés que présente le mélange et le brassage dans le four.

Les inconvénients que nous venons de signaler n'ont pas été sans frapper bien des esprits, et les recherches auxquelles on s'est livré à ce sujet ont donné naissance à un certain nombre de procédés qui peuvent se classer en quatre catégories principales :

1° Procédés ayant pour but de diminuer les frais de main-d'œuvre dans les fours d'oxydation ;

2° Procédés ayant pour but de substituer à la potasse et à la soude employées directement ou sous forme de carbonates des sels de ces mêmes bases d'un prix moins élevé ;

3° Procédés ayant pour but d'abaisser la température dans les fours d'oxydation ;

4° Procédés ayant pour but de récupérer dans les résidus une partie de l'oxyde de chrome ou des chromates perdus dans la méthode primitive.

Ces divers procédés, tout en apportant certaines améliorations, ne remédient cependant que d'une manière incomplète aux inconvénients particuliers que chacun d'eux combat isolément, et ils

laissent subsister le principe de l'oxydation du minerai en présence de l'alcali par de l'air porté à une très haute température et en très grand excès.

C'est à ce principe même, cause initiale et directe des imperfections que nous avons indiquées plus haut, que nous nous sommes attaqués, de manière à les supprimer ensemble et d'un seul coup dès le point de départ. Nous nous sommes basés sur les considérations suivantes :

Il y a quelques années, Pelouze avait indiqué qu'il avait obtenu par réduction du bichromate de potasse un chromite de calcium très instable qui, dans les conditions où il opérait, pouvait absorber l'oxygène de l'air et se transformer en chromate de chaux à une température bien inférieure au rouge sombre, et même à la température d'une étuve de laboratoire.

Nous nous sommes demandés si, contrairement à l'opinion reçue, il ne serait pas possible, par un artifice approprié, de réaliser par voie sèche et sur le minerai même ce que Pelouze avait obtenu par voie humide sur un sesquioxyde de chrome artificiel, et à obtenir dès lors l'oxydation du sesquioxyde de chrome à basse température, même à la température ordinaire de l'atmosphère ; nous évitions dès lors par cela même les pertes d'alcali, le brassage pénible et la formation des silicates.

Après toute une série de tâtonnements et d'expériences, nous sommes arrivés à la solution du problème ainsi posé, et nous en avons déduit le procédé industriel ci-après :

Le minerai, très finement pulvérisé, est mélangé avec du chlorure de calcium et de la chaux ou du carbonate de chaux dans des proportions telles que toute la base, provenant de la chaux caustique ou du carbonate de chaux mis dans le mélange, soit en quantité un peu supérieure à ce qu'il faudrait pour transformer en chromate de chaux tout le sesquioxyde de chrome du minerai, lorsque ce sesquioxyde sera par l'oxydation passé à l'état d'acide chromique. Le chlorure de calcium étant employé dans la proportion de 1 équivalent pour 3 de chaux totale, proportion convenable pour former de l'oxychlorure de calcium.

Ce mélange s'obtient en malaxant ensemble le minerai pulvérisé et une pâte formée, soit par de la chaux et du carbonate de chaux, soit par du carbonate de chaux seul, éteints ou délayés dans une solution concentrée de chlorure de calcium.

Si le mélange est fait avec du carbonate de chaux (craie pulvérisée), il ne durcit pas de suite à l'air ; mais si on emploie à la fois de la chaux et du carbonate de chaux, le mélange malaxé durcit,

fait prise comme du ciment, et on peut le mouler en pains, briquettes ou plaquettes, qui sécheront en partie à l'air libre.

L'une des manières les plus commodes pour opérer consiste à mélanger d'abord à part le minerai et la craie bien pulvérisés, et à les délayer avec la solution concentrée de chlorure de calcium nécessaire. On prépare d'un autre côté une pâte avec la chaux éteinte. Puis les deux pâtes sont malaxées intimement ensemble et prennent promptement, de façon à pouvoir supporter le moulage.

Les pains ainsi formés sont desséchés partiellement à l'air libre, puis portés dans un four où ils sont chauffés d'abord modérément pour achever la dessiccation, et enfin cuits à une température suffisante pour effectuer la réduction du carbonate de chaux en chaux caustique.

Il suffit alors de laisser ces pains exposés à l'air, à la température ordinaire, pour que l'oxydation du sesquioxyde de chrome du minerai s'effectue peu à peu, sans aucune manipulation, par l'action de l'air atmosphérique, la matière ainsi préparée présentant une porosité suffisante pour que l'air puisse pénétrer jusqu'à l'intérieur des morceaux.

Dans des conditions ordinaires, cette oxydation pourra s'effectuer en un mois environ ; mais le temps au bout duquel tout le sesquioxyde de chrome sera transformé en acide chromique uni à la chaux variera avec la température et l'humidité de l'air, sa facilité de renouvellement et l'épaisseur des pains.

Il faudra que le mélange contienne un excès de chaux d'autant plus grand que l'oxydation sera plus lente, pour tenir compte de la carbonatation d'une partie de la chaux du mélange par l'acide carbonique contenu dans l'air.

La cuisson des pains après dessiccation pourra être faite très économiquement dans un four à chaux continu, soit four coulant, soit four à chambres, chauffé au gaz. L'oxydation commencera alors à chaud dans le four sous l'action du courant d'air arrivant pour refroidir les pains et opérer la combustion des gaz. Ces pains seront ensuite défournés pour être empilés à l'air sous des hangars ou dans des chambres aérées jusqu'à oxydation complète.

L'organisation de ce travail : mélange, moulage, séchage, cuisson et exposition à l'air sera analogue à celle d'une tuilerie ou briqueterie.

La proportion de chlorure de calcium ne doit pas être trop grande, car la matière ne doit pas fondre pendant la cuisson afin de rester bien poreuse; en outre, une trop grande proportion de

chlorure de calcium rendrait la matière trop hygrométrique et il pourrait y avoir alors rétrogradation d'une partie de l'acide chromique formé à l'état de sesquioxyde de chrome et décomposition d'une partie du chlorure de calcium.

Pendant la cuisson et le reste du travail, le chlorure de calcium n'est pas décomposé et sert seulement à permettre à la chaux de se combiner au sesquioxyde de chrome du minerai et de former un chromite de chaux, sous une forme telle qu'il puisse absorber l'oxygène de l'air à la température ordinaire et se transformer en chromate de chaux.

Mais la présence d'une petite quantité de vapeur d'eau dans l'air est nécessaire pour que l'oxydation se fasse; l'oxydation s'arrête presque complètement dans l'air sec, tandis que, d'autre part, une humidité trop grande amène la réduction d'une partie de l'acide chromique formé.

On peut suivre l'oxydation par l'aspect de la matière qui, après cuisson, présente une couleur vert foncé, qui passe au vert olive et au jaune, au fur et à mesure de la formation du chromate de chaux.

Lorsque l'oxydation est achevée, le mélange contient : du chromate de chaux, du chlorure de calcium, du carbonate de chaux et de la chaux caustique en excès, du sesquioxyde de fer et la gangue du minerai dont une partie s'est unie à la chaux.

Ce mélange est lessivé à l'eau chaude par des lavages méthodiques, qui permettent d'obtenir une solution concentrée contenant tout le chlorure de calcium et une petite quantité seulement de chromate de chaux, grâce à la grande différence de solubilité des deux corps. Le chromate de chaux est, en effet, environ 100 fois moins soluble dans l'eau que le chlorure de calcium.

Pour récupérer ou utiliser le chromate de chaux contenu dans cette solution, on peut :

1° Soit concentrer la solution et s'en servir pour préparer un nouveau mélange de matières. La petite quantité de chromate de chaux qu'elle contient rentre ainsi dans le travail;

2° Soit utiliser cette solution pour fabriquer du chromate de plomb (jaune de chrome), en précipitant le chromate de chaux par un sel de plomb. On obtiendra ainsi une solution de chlorure de calcium privée de chromate et prête à rentrer dans le travail, et en même temps le jaune de chrome sera fabriqué bien plus économiquement qu'on ne le fait actuellement.

Le mélange, après ce lavage, étant traité par une solution de sulfate ou de carbonate de potasse ou de soude, donnera du chro-

mate de potasse ou de soude, et avec l'emploi de l'acide sulfurique les bichromates correspondants. Les solutions seront filtrées pour les séparer des dépôts insolubles, concentrées et mises en cristallisation comme à l'ordinaire.

Si au lieu de chromate ou de bichromate de potasse ou de soude le produit industriel que l'on cherche est de l'acide chromique, on l'obtiendra directement en prenant le mélange après le lessivage destiné à récupérer le chlorure de calcium; ce mélange séché contiendra du chromate de chaux qui, traité par l'acide sulfurique, donnera directement de l'acide chromique, sans passer par l'intermédiaire du bichromate de potasse ou de soude, comme on est obligé de faire actuellement.

Par cet exposé, on voit donc que notre nouveau procédé repose sur l'oxydation à froid des minerais de chrome en présence de la chaux et du chlorure de calcium.

L'emploi du chlorure de calcium n'entraîne qu'une très faible dépense, puisque ce corps est presque un résidu gênant dans la fabrication de la soude, et est, par suite, très bon marché; et que, d'ailleurs, comme il n'est pas décomposé, il rentre indéfiniment dans le travail.

Ce nouveau procédé présente, par suite, sur les procédés actuels, les avantages suivants :

1° L'oxydation du minerai pouvant s'effectuer lentement à la température ordinaire, on diminue dans de très grandes proportions la dépense du combustible;

2° La main-d'œuvre pour remuer la matière dans les fours à oxyder est supprimée;

3° Les pertes de potasse et de soude, par volatilisation et combinaison avec les gangues des minerais, sont aussi complètement supprimées;

4° On n'est plus obligé de rechercher des minerais très riches et on peut employer des minerais siliceux, puisque la potasse et la soude ne sont plus chauffées en présence du minerai;

5° Le mélange intime des matières avant tout traitement pouvant être fait mécaniquement, et le brassage si difficile à faire complètement dans les fours étant supprimé, on arrive à utiliser une proportion beaucoup plus grande du sesquioxyde de chrome du minerai.

Aussi, pouvons-nous espérer que l'application industrielle de cette nouvelle méthode de fabrication permettra d'abaisser beaucoup le prix de revient des chromates et bichromates.

N° 37. — Sur la nitration de quelques amines aromatiques; par MM. E. NOELTING et L. STOECKLIN.

La nitration d'un certain nombre d'amines aromatiques, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, a été étudiée il y a quelques années par l'un de nous en commun avec MM. Collin, Porel et Stricker (1). Pour compléter l'étude de cette réaction, et préciser les lois de la substitution, nous avons encore exécuté les expériences suivantes, dont nous allons résumer les résultats.

Métatoluidine $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 & (1) \\ CH^3 & (3) \end{matrix} \right.$. — 32 grammes de métatoluidine (0,3 molécule en grammes) furent dissous dans un poids égal d'acide acétique cristallisable, introduits dans 640 grammes d'acide sulfurique concentré, et additionnés peu à peu d'un mélange de 30 grammes d'acide nitrique à 63 0/0 et de 60 grammes d'acide sulfurique à 66° B., en maintenant la température constamment au-dessous de 0°. Au bout d'une demi-heure, on verse sur la glace pilée, et on neutralise la solution au carbonate de soude. Nous nous convainquimes bientôt que le produit de la réaction se composait d'un mélange de nitrotoluidines, dont le dérivé fusible à 132-134°, jadis obtenu par Beilstein et Kuhlberg, en nitrant la métacétoluide, constituait la partie principale. On peut isoler ce corps facilement par une cristallisation dans l'alcool.

Un essai préliminaire nous ayant montré que cette nitrotoluidine n'est presque pas volatile avec la vapeur d'eau, tandis que les autres distillent facilement, nous avons employé la distillation à la vapeur, pour séparer et purifier les différents isomères. Le produit précipité au carbonate de soude, fut réuni avec celui qu'on avait extrait des eaux-mères au moyen de la benzine, et le tout traité à la vapeur d'eau, tant que l'eau distillée était colorée d'une manière sensible en jaune. Le résidu du ballon, cristallisé dans l'alcool, fournit des aiguilles jaune-brun, à reflet métallique, fusibles à 138°. Par cristallisation dans l'eau on obtint des aiguilles jaunes, montrant le même point de fusion. Le produit de Beilstein et Kuhlberg, qui avait un point de fusion un peu moins élevé, était sans doute encore souillé d'une petite quantité des isomères.

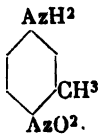
L'analyse donna les résultats suivants :

	Théorie pour $C^6H^3(CH^3)(AzO^2)(AzH^2)$.	Expérience.
C	55.26	55.0
H	5.26	5.36
Az	18.42	18.3

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. **43**, p. 441; t. **46**, p. 74; t. **47**, p. 430.
(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. **158**, p. 348.

Par réduction, cette nitrotoluidine nous fournit de la paratoluylènediamine, qui fut reconnue à toutes ses réactions caractéristiques, transformation en toluquinone, formation de l'indamine, de la safranine, de la matière colorante sulfurée de Lauth.

La nitrotoluidine en question a par conséquent pour formule

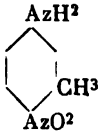


et non

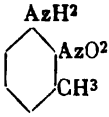
comme on le supposait jusqu'à présent. Cette dernière formule revient à la nitrotoluidine de Limpricht, fusible à 53°. Staedel et Kolb (1), qui viennent d'obtenir la nitrotoluidine fusible à 138°, d'après un autre procédé, lui assignent la même constitution que nous, en se basant sur des considérations d'un ordre différent.

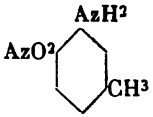
Le produit distillé avec la vapeur, se comportait comme un mélange; son point de fusion oscillait entre d'assez grandes limites, de 70° à 90°. Comme nous n'avions à notre disposition qu'une quantité de matière relativement faible, il était difficile d'arriver à une séparation complète.

La métatoluidine peut fournir par nitration, outre le dérivé

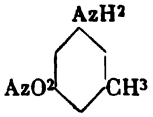


encore trois autres





et



Le premier et le troisième sont connus depuis longtemps, et fondent l'un à 53°, l'autre à 98°; le second vient d'être préparé par Staedel et Kolb (2) et a le point de fusion 109°.

Tous les trois pouvaient donc être contenus dans le produit distillable avec la vapeur.

Tout d'abord, il nous sembla important de constater par l'analyse que ce produit était bien une mononitrotoluidine. Les résultats confirmèrent ce fait.

(1) *Annales de Liebig*, t. **259**, p. 216.
(2) *Annales de Liebig*, t. **259**, p. 224.

Il s'agissait ensuite de déterminer s'il contenait les trois isomères, ou seulement deux d'entre eux. Les nitrotoluidines fusibles à 53° et 109° doivent donner par réduction une orthodiamine; le dérivé fusible à 98°, une métadiamine. L'examen des produits de réduction pouvait trancher cette question.

Nous avons, pour pouvoir examiner la totalité du produit volatil, effectué une nitration spéciale avec 20 grammes de métatoluidine et réduit toute la partie volatile, qui pesait environ 3 grammes, par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de la diamine fut chauffé avec un excès de phénanthrènequinone, de l'acétate de soude et de l'acide acétique cristallisable. Par ce traitement les orthodiamines devaient fournir des azines, tandis que la métadiamine devait rester inattaquée. En versant dans l'eau il se sépara, en effet, une quantité notable d'azine mélangée avec l'excès de phénanthrènequinone, dont on peut la séparer par un traitement au bisulfite de soude. Les eaux-mères furent évaporées à sec et le résidu repris par l'acide chlorhydrique dilué, qui laissa encore un peu d'azine. La solution acide devait contenir la métadiamine. Elle ne renfermait qu'une quantité très faible de matière organique, constituant, non une méta, mais une paradiamine, provenant de la réduction de la trace de nitrotoluidine fusible à 138°, que la vapeur d'eau avait entraînée. La présence d'une métadiamine ne put être constatée avec certitude, malgré les réactions si sensibles de cette classe de corps. Le produit volatil avec la vapeur d'eau contient donc les deux dérivés orthonitrés; le dérivé métanitré, si toutefois il se forme, ne pouvait y être contenu qu'à l'état de traces. La séparation des deux nitrotoluidines fusibles à 53° et 109°, que nous essayâmes d'effectuer avec une autre quantité de matière, ne réussit pas d'une manière complète. Par des cristallisations répétées nous obtînmes bien le produit fusible à 109° à l'état de pureté, mais il nous fut impossible d'obtenir le second avec un point de fusion bien constant. Sa formation, lors de la nitration de la métatoluidine, est cependant hors de doute, mais pour l'isoler il aurait fallu opérer avec de plus grandes quantités de matières.

Les expériences ci-dessus montrent avec certitude que, par nitration en solution sulfurique, la métatoluidine fournit comme produit principal un paradérivé, et, comme produits accessoires, deux orthodérivés. Elle se comporte donc tout autrement que l'ortho et la paratoluidine qui, nitrées dans les mêmes conditions, fournissent exclusivement des dérivés métanitrés.

Mentionnons encore que pour toutes les nitrations nous avons

ajouté à la solution sulfurique de la base une certaine quantité d'urée, pour détruire l'acide nitreux qui pourrait se former. Les produits sont, dans ce cas, plus purs et le rendement est meilleur, que sans cette addition, surtout dans le cas de la pseudocumidine.

v.-Orthoxylidine $C^6H^3\left\{\begin{matrix}AzH^2 & (1)\\(CH^3)^2 & (2.3)\end{matrix}\right.$. — 3 grammes de v.-orthoxylidine sont dissous dans 30 grammes d'acide sulfurique à 66° B. et nitrés avec 1gr,6 d'acide nitrique à 80 0/0 dissous dans 10 grammes d'acide sulfurique, à une température ne dépassant pas 0°. Au bout d'une demi-heure, on verse sur de la glace pilée. Une partie des dérivés nitrés se sépare sous forme de sulfate; sans filtrer, on met les bases en liberté par addition d'alcali, en évitant soigneusement toute élévation de température; puis on fait cristalliser dans l'alcool. Il se sépare d'abord de longues aiguilles jaune-brunâtre, à reflet métallique qui, après plusieurs recristallisations, fondent à 114°. Les eaux-mères laissent déposer un mélange d'aiguilles jaunes et rougeâtres, qu'on sépare mécaniquement et qu'on fait recristalliser à plusieurs reprises. Les premières fondent finalement à 113-114°, les dernières à 64-65°.

Les unes et les autres ont la composition de la xylidine mononitrée.

	Calculé pour $C^6H^2(CH^3)^2(AzH^2)(AzO^2)$.	Trouvé. P. de fus. 114°.	Trouvé. P. de fus. 64-65°.
C.....	57.82	57.57	57.78
H.....	6.02	6.0	6.0
Az.....	16.86	»	17.0

Les diamines obtenues par réduction de ces deux nitroxylidines appartiennent, d'après leurs réactions générales, la première à la para-, la deuxième à l'ortho-série. Ici donc encore le groupe nitro se place vis-à-vis du groupe AzH^2 en para et en ortho, et non en méta. La constitution des deux nitroxylidines est donc 1.2.3.4 et 1.2.3.6 ($AzH^2.CH^3.CH^3.AzO^2$).

a.-Orthoxylidine $C^6H^3\left\{\begin{matrix}AzH^2 & (1)\\(CH^3)^2 & (3.4)\end{matrix}\right.$. — La nitration fut effectuée dans les mêmes conditions que pour la v.-orthoxylidine, mais il est ici encore plus important d'éviter toute élévation de température, tant lors de la nitration que lors de la neutralisation ultérieure; autrement il se forme des produits goudronneux. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de belles aiguilles rouge-jaunâtre, fusibles à 136-137°, et des eaux-mères il se sépare en petite quantité des aiguilles brunâtres qui, après plusieurs recris-

tallisations, fondent vers 80°, sans montrer cependant un point de fusion tout à fait constant. Les deux corps étaient des mononitroxylidines.

	Calculé pour $C^6H^2(AzH^2)(CH^3)^2(AzO^2)$.	Trouvé. P. de f. 136-137°.	Trouvé. P. de f. 80°.
C.....	57.82	57.7	57.45
H.....	6.02	6.01	6.15

La réduction de la première fournit une méta-, celle de la deuxième une ortho-diamine ; ces deux bases sont donc, la première 1.3.4.5, la seconde 1.3.4.2 ou 1.3.4.6

$$(AzH^2.CH^3.CH^3.AzO^2).$$

v.-Métaxylidine $C^6H^3\begin{cases}AzH^2 & (1)\\(CH^3)^2 & (2.6)\end{cases}$. — La nitration de cette base, en solution dans 10 parties d'acide sulfurique, s'effectue d'une manière très nette, et on peut sans inconvénient laisser monter la température jusqu'à + 5°. Par recristallisation dans l'alcool dilué on obtient de longues aiguilles jaune-citron, fusibles à 81-82° ; aucun autre dérivé n'était contenu dans les eaux-mères.

	Calculé pour $C^6H^2(AzH^2)(CH^3)^2(AzO^2)$.	Trouvé.
C.....	57.82	58.1
H.....	6.02	6.1
Az.....	16.86	16.66

Le dérivé acétylique forme des aiguilles blanches fusibles à 170°.

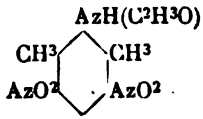
En nitrant l'acétométaxylidine en solution dans 5 parties d'acide sulfurique à + 5°, ou sans acide sulfurique avec l'acide nitrique fumant à 97-98 0/0 à une température inférieure à 0°, on obtient uniquement le même dérivé acétylique, fournissant par saponification la nitroxylidine fusible à 81-82°. Par réduction, celle-ci fournit une métadiamine ; sa constitution est par conséquent 1.2.6.3 $(AzH^2.CH^3.CH^3.AzO^2)$.

Si l'on nitre l'acétoxylidine voisine, en solution dans 10 parties d'acide sulfurique, par 2 molécules d'acide nitrique, on obtient un dérivé dinitré, cristallisant dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 225-226°.

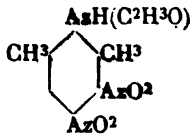
	Théorie pour $C^6H(CH^3)^2(AzO^2)^2AzH(C^2H^3O)$.	Expérience.	
Az.....	16.6	16.64	16.88

Par saponification au moyen de l'acide chlorhydrique fumant, on obtient la dinitroxylidine, qui forme des aiguilles jaunes, fusibles à 177°.

Pour cette combinaison, deux formules sont possibles :

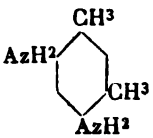


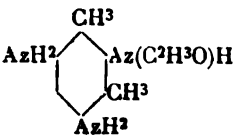
ou



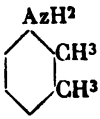
La dernière est déjà peu probable *à priori*, car deux groupes nitro se placent généralement en méta l'un vis-à-vis de l'autre. Les faits suivants viennent encore à l'appui de la première formule. Par réduction du dérivé acétylique en solution acétique au moyen de la poudre de zinc, dans des conditions, par conséquent, dans lesquelles l'élimination du groupe acétyle n'est pas à craindre, on devait obtenir une diamine qui, dans le premier cas, devait appartenir à la méta-, dans le second à l'ortho-série.

L'expérience montra que le dérivé acétylique réduit dans ces conditions ne réagissait pas avec la phénanthrènequinone, qu'il ne pouvait donc pas contenir deux groupes AzH^2 dans la position ortho. Il ne peut donc avoir que la formule I. Avec l'acide nitreux, il fournit nettement une combinaison diazoïque, et non un corps analogue au brun Bismarck, exactement comme cela a lieu pour la xylène-diamine 1.3.4.6, d'après les recherches de Witt. La constitution de ces deux dérivés est d'ailleurs tout à fait analogue, comme on le voit par les formules ci-dessous :

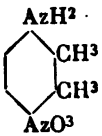




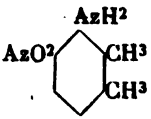
Le tableau suivant résume les essais ci-dessus et comprend aussi les résultats obtenus précédemment :



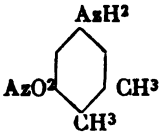
donne par nitration :



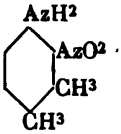
et



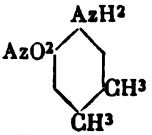
donne par nitration :



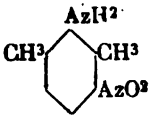
et



ou

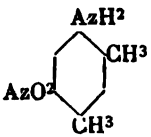


donne par nitration :

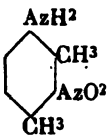


(Le même dérivé s'obtient par nitration du dérivé acétylique.)

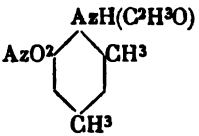
donne par nitration :



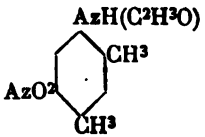
et

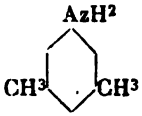


dans la nitration du dérivé acétylique par l'acide nitrique seul il se forme :

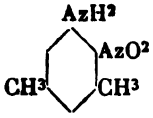


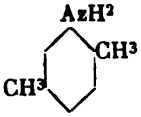
et à côté de celle-ci, mais en quantité beaucoup moindre :



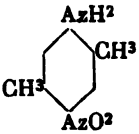


donne par nitration :





donne par nitration :



(Le même dérivé se forme dans la nitration du composé acétylique).

Il semble donc que dans la nitration des xylidines en solution sulfurique concentrée, ce ne soit pas le groupe AzH^2 uni à l'acide sulfurique qui ait l'influence décisive sur la position dans laquelle entre le groupe nitro ; mais ce dernier remplace les atomes d'hydrogène auxquels il se substitue quand on nitre les xylènes mêmes.

Mésidine $C^6H^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\ (1)\\(CH^3)^3(2.4.6)\end{matrix}\right.$. — La mésidine, dissoute dans dix parties d'acide sulfurique, se nitre nettement à 0° par une molécule d'acide nitrique. Le produit de la réaction, versé sur la glace pilée, est neutralisé à la soude ou à l'ammoniaque. On obtient un précipité jaune qui, recristallisé dans l'alcool dilué, donne de belles aiguilles jaunes fusibles à 73-74°. La nitromésidine ainsi obtenue est, comme on pouvait s'y attendre, identique avec celle préparée par Maule (1), Knecht (2) et Ladenburg (3).

	Calculé pour $C^6H(AzH^2)(CH^3)^3(AzO^2)$.	Trouvé.
C.....	60.0	59.2
H.....	6.7	7.1
Az.....	15.55	15.7

Si l'on effectue la nitration par un peu plus de deux molécules d'acide nitrique, on obtient une dinitromésidine, qui, versée dans

(1) *Liebig's Annalen*, t. **71**, p. 137.
(2) *Ibid.*, t. **215**, p. 98.
(3) *Ibid.*, t. **179**, p. 165.

l'eau, se sépare complètement sous forme de flocons jaunes. Par cristallisation dans l'alcool, elle s'obtient sous forme de belles aiguilles fusibles à 193°; elle est identique avec la dinitromésidine de MM. Fittig (1) et Ladenburg (2).

	Calculé pour $C^6(AzH^2)(CH^3)^2(AzO^2)^2$.	Trouvé.
C	48.0	48.09
H	4.88	4.94

Pseudocumidine $C^6H^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\ (1)\\(CH^3)^3(2.4.5)\end{matrix}\right.$. — Toutes les bases mentionnées jusqu'ici se nitrent d'une manière excessivement facile et nette, à l'exception tout au plus de la 1.3.4-orthoxylidine, pour laquelle il faut travailler avec beaucoup de soin. La pseudocumidine par contre nous occasionna beaucoup de difficultés, et ce n'est qu'en observant minutieusement un certain nombre de précautions que nous avons pu obtenir des résultats satisfaisants et éviter la formation de matières goudronneuses.

En nitrant la cumidine en solution sulfurique nous n'avons jamais pu éviter complètement la formation de matières résineuses qui entravaient la purification des dérivés nitrés. Le résultat est plus favorable si l'on introduit le nitrate de cumidine dans l'acide sulfurique. Le produit de la réaction est le même dans les deux cas; il se forme simultanément les deux nitrocumidines isomères.

Voici le meilleur mode opératoire : on introduit 10 grammes de nitrate de cumidine finement pulvérisé par petites portions dans l'acide sulfurique très fortement refroidi; la température doit rester pendant toute la durée de la réaction entre — 17° et — 10°. Quand tout le nitrate est introduit, on verse immédiatement sur la glace pilée et on neutralise au carbonate de soude ou à l'ammoniaque. La température ne doit jamais dépasser 0°, un excès d'alcali est nuisible. Le mieux est de neutraliser partiellement, en trois ou quatre fois, et de filtrer chaque fois le précipité. De cette manière on réalise déjà une séparation partielle des isomères, car le dérivé ortho est précipité avant le méta.

Les divers produits filtrés rapidement sont immédiatement repris par l'alcool tiède, les solutions sont filtrées et soumises à l'évaporation à basse température. Si on laisse les précipités longtemps sur filtre, ils deviennent généralement goudronneux; il en

(1) *Ibid.*, t. **141**, p. 138.
(2) *Ibid.*, t. **197**, p. 167.

est de même si on les reprend par l'alcool bouillant. Les solutions alcooliques abandonnent d'abord de belles aiguilles rouges, fusibles à 46°, constituant la nitrocumidine qu'Edler (1) avait obtenue en nitrant l'acétopseudocumidine qui contient le groupe nitro ou ortho vis-à-vis de l'amide. Les groupes substituant sont en 1, 2, 4, 5, 6 ($AzH^2(CH^3)^3AzO^2$).

	Calculé pour $C^6H(AzH^2)(CH^3)^3(AzO^2)$.	Trouvé.
C	60.0	60.5
H	6.6	6.9
Az	15.55	15.5

Par évaporation ultérieure ou bien par addition d'une petite quantité d'eau à la solution tiède et refroidissement ultérieur, la solution laisse déposer des cristaux fondant successivement vers 80-90°, 110-120°, 110-130° et constituant des mélanges de l'ortho-nitrocumidine d'Edler avec le dérivé métanitré préparé d'une part par Fittig et Laubinger (2), d'autre part par Mayer (3).

Par simple cristallisation fractionnée la métanitrocumidine est difficile à obtenir à l'état de pureté, mais on obtient facilement son sulfate, en ajoutant à la solution du mélange dans l'alcool à 96 0/0 de l'acide sulfurique : le sel se sépare sous forme de belles lamelles jaunâtres, dont on isole la base par un alcali. La métanitrocumidine cristallise en belles lamelles jaunes, fusibles à 137°, dont les propriétés concordent en tous points avec la description que Fittig et Laubinger et Mayer donnent de leur produit. On obtient ainsi environ 80-85 0/0 d'ortho et 15-20 0/0 de méta-nitrodérivé. Si, pour la nitration, on prend 20 parties d'acide sulfurique au lieu de 10, le rendement en méta- dérivé s'élève jusqu'à 25 0/0.

L'analyse du dérivé métanitré donna les résultats suivants :

	Calculé pour $C^6H(AzH^2)(CH^3)^3(AzO^2)$.	Trouvé.
C	60.0	59.8
H	6.6	6.8
Az	15.55	15.6

Si l'on nitre le dérivé acétylique de la pseudocumidine en solution sulfurique, on obtient également, après saponification, un mélange des deux nitrocumidines isomères.

Isoduridine $C^6H\left\{\begin{matrix}AzH^2\ (1)\\(CH^3)^4(2.3.4.6)\end{matrix}\right.$. — Comme pour la v-ortho-

(1) *D. ch. G.*, t. **18**, p. 629.
(2) *Liebig's Annalen*, t. **151**, p. 262.
(3) *D. ch. G.*, t. **20**, p. 966.

xylidine et la pseudocumidine il faut opérer la nitration à très basse température et avec beaucoup de précaution. Il semble qu'en général deux groupes méthyle voisins en méta et en para vis-à-vis de l'amide rendent les bases extrêmement sensibles à l'action de l'acide nitrique. Cette particularité se manifeste surtout dans le cas de la pseudocumidine.

La nitroduridine cristallise dans l'alcool en aiguilles brun-jaunâtre, fusibles à 87-88°.

L'analyse donne les chiffres prévus par la théorie.

	Calculé pour $C^6(AzH^2)(CH^3)^4(AzO^2)$.	Trouvé.
C	61.85	61.45
H	7.21	7.5

(Mulhouse, École de chimie.)

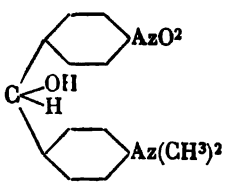
N° 38. — Recherches sur les matières colorantes dérivées du triphénylméthane; par M. E. NOELTING.

QUATRIÈME PARTIE. — *Produits de condensation du paranitrodiméthylamidobenzhydrol avec la métatoluidine et ses dérivés, par* MM. E. NOELTING et TH. de SKAWINSKY.

Il y a quelque temps, l'un de nous a démontré que les dérivés du *triamidotriphénylméthane*, dans lesquels *un* groupe méthyle se trouve en ortho vis-à-vis du carbone fondamental, et par conséquent en méta vis-à-vis d'un groupe amide, se laissent transformer par les agents d'oxydation en matières colorantes.

Il nous a paru intéressant d'examiner comment se comporteraient les dérivés du *diamidotriphénylméthane*, dans lesquels un groupe méthyle se trouve également en ortho vis-à-vis du carbone fondamental. L'expérience a montré que des dérivés de cette constitution fournissent également des matières colorantes sous l'influence des oxydants.

Pour la préparation des dérivés de cette catégorie, nous avons pris comme point de départ le paranitrodiméthylparamidobenzhydrol d'Albrecht,



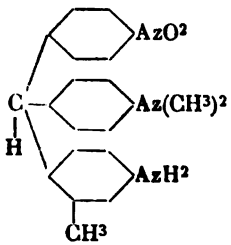
(1) *Bull. Soc. chim. de Paris* (2), t. 2, p. 397; 1889.
(2) *D. ch. G*, t. 21, p. 3294.

qui se laisse condenser facilement avec la métatoluidine et ses dérivés alcoylés, en fournissant des corps de la constitution requise.

Paranitrodiméthyldiamidodiphényltolylméthane. — On chauffe 26 grammes de paranitrodiméthyldiamidobenzhydrol, 20 grammes de métatoluidine, 40 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 40 grammes d'eau, pendant quelques heures au bain-marie. On verse dans l'eau, on rend alcalin et l'on entraîne l'excès de métatoluidine par la vapeur d'eau. La base brute est dissoute dans l'acide, précipitée par un alcali à froid et séchée vers 50 ou 60°. Pour la purifier, on l'extrait ensuite par un peu d'alcool, qui enlève ses impuretés, ainsi que l'hydrol inaltéré, si toutefois il y en avait encore, et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de belles aiguilles fusibles à 169°. La base est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, plus facilement dans la benzine.

Le *chlorhydrate* forme des lamelles blanches, facilement solubles dans l'eau. On l'obtient le mieux en précipitant la solution de la base dans l'éther absolu par l'acide chlorhydrique gazeux.

D'après son mode de formation, la nouvelle base doit être



En effet, toutes les condensations de benzhydrol ont toujours lieu en para vis-à-vis de l'amide, pourvu que cette position soit libre.

L'analyse confirma la composition prévue :

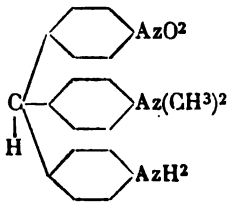
	Théorie pour $C^6H^4(AzO^2)$ $C^6H^4Az(CH^3)^2$ $C^6H^3(CH^3)(AzH^2)$ CH	Expérience.
C	73.13	72.96
H	6.37	6.57
Az	11.63	11.85

En oxydant au moyen du chloranile à chaud une solution alcoolique de la base acidulée par l'acide acétique, on obtient un colorant vert jaunâtre. Le même colorant se forme si l'on oxyde une solution acétique par le peroxyde de plomb à froid. Ce vert teint la soie,

la laine et le coton mordancé au tannin aussi facilement que le vert malachite, mais, sur coton, il est plus résistant au savon que ce dernier. $0^{gr},02$ suffisent pour teindre 1 gramme de coton en vert intense.

Il s'ensuit donc que la présence d'un groupe méthyle en ortho vis-à-vis du carbone fondamental n'entrave en rien l'oxydation.

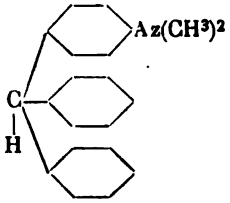
Cette expérience montre en même temps que les dérivés diméthyliques du diamidotriphénylméthane donnent des verts par oxydation, tandis que le diamidodiphénylméthane s'oxyde d'une manière peu nette, en fournissant un violet. La base



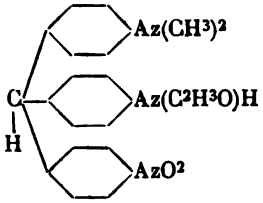
préparée au moyen du nitrobenzhydrol et de l'aniline, se comporte de la même manière, et fournit aussi par oxydation une matière colorante verte.

La leucobase, dérivée de la métatoluidine, se transforme sous l'influence de l'anhydride acétique en un dérivé acétylique, qui se laisse oxyder facilement par le chloranile, mais non par le bioxyde de plomb. Le produit d'oxydation teint le coton mordancé au tannin en un rouge orange intense, tout comme le produit d'oxydation du diméthylmonamidotriphénylméthane.

Par l'acétylisation, l'influence du second groupe AzH^2 est donc paralysée;



et



se comportent d'une manière tout à fait analogue.

Si l'on désacétyle le produit d'oxydation rouge en chauffant avec un acide, et qu'on neutralise ensuite à l'acétate de soude, le colorant vert est régénéré.

Diméthyltriamidodiphényltolylméthane. — On obtient cette base en réduisant la dérivé nitré par l'étain et l'acide chlorhy-

drique ou par la poudre de zinc en solution acétique. Elle cristallise dans un mélange d'éther anhydre et de ligroïne en aiguilles blanches, qui se colorent en violet à l'air.

	Théorie pour $C\left\{\begin{matrix}C^6H^4AzH^2\\C^6H^4Az(CH^3)^2\\C^6H^2(CH^3)AzH^2\\H\end{matrix}\right.$	Expérience.
C	74.78	74.61
H	7.46	7.64

Par oxydation au moyen du peroxyde de plomb en solution acétique, il se forme un violet rougeâtre.

Si l'on chauffe la base réduite avec l'anhydride acétique, on obtient un dérivé diacétylique, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles vers 130°.

	Théorie pour $C\left\{\begin{matrix}C^6H^4Az(C^2H^3O)H\\C^6H^4Az(CH^3)^2\\C^6H^2(CH^3)AzC^2H^3O)H\\H\end{matrix}\right.$	Expérience.
Az	10.12	10.64

Par le peroxyde de plomb, le dérivé acétylique ne fournit pas de colorant; mais avec le chloranile, on obtient un produit teignant le coton mordancé au tannin en rouge violacé. Si l'on désacétyle ce rouge, en le chauffant avec un acide, le violet se reforme.

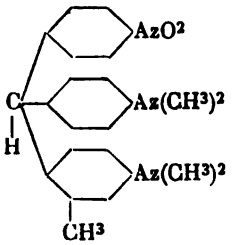
Paranitrotétraméthyldiamidodiphényltolylméthane.—On chauffe pendant environ dix heures, au bain-marie, 6 grammes de paranitrodiméthylamidobenzhydrol, 15 grammes de diméthylmétatoluidine, 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 10 grammes d'eau; et l'on opère, du reste, comme il a été décrit ci-dessus. Le produit brut est déjà cristallin. En le faisant cristalliser dans l'éther, on obtient de belles lamelles fusibles à 193°. La base est facilement soluble dans l'alcool et la benzine.

	Théorie pour $C\left\{\begin{matrix}C^6H^4AzO^2\\C^6H^4Az(CH^3)^2\\C^6H^2(CH^3)Az(CH^3)^2\\H\end{matrix}\right.$	Expérience.
Az	10.53	10.55

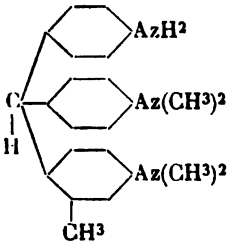
Par oxydation, au moyen du peroxyde de plomb ou du chloranile, il se forme un beau vert jaunâtre.

Si l'on réduit la base nitrée et qu'on oxyde le produit de réduction, on obtient un violet ressemblant, comme nuance, au violet de méthyle ordinaire.

La base nitrée et son produit de réduction ont les formules de constitution suivantes :



et



Paranitrodiméthyldiéthyldiamidodiphényltolylméthane. — On chauffe pendant vingt-quatre heures au bain-marie, 6 grammes de nitrodiméthylamidobenzhydrol, 15 grammes de diéthylmétatoluidine, 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 10 grammes d'eau. Le produit de la réaction, cristallisé dans l'alcool, forme de belles aiguilles jaunes, fusibles à 165-166°

	Théorie pour $C\begin{cases}C^6H^4AzO^2\\C^6H^4Az(CH^3)^2\\C^6H^3(CH^3)Az(C^6H^5)^2\\H\end{cases}$	Expérience.
C	74.82	74.75
H	7.43	7.49
Az	10 07	10.15

La base nitrée, aussi bien que son produit de réduction, s'oxydent facilement, en donnant l'une un vert, l'autre un violet, ressemblant tout à fait à ceux obtenus au moyen des dérivés analogues de la diméthylmétatoluidine.

Cinquième partie. — *Produits de condensation de la benzaldéhyde et des nitrobenzaldéhydes avec les dérivés dialcoylés de la métatoluidine;* par MM. E. Noelting et Th. de Skawinsky.

Des dérivés diamidés et triamidés du triphénylméthane, dans lesquels deux groupes méthyle se trouvent en ortho vis-à-vis du carbone fondamental, et, par conséquent, en méta vis-à-vis des groupes amide, ont été préparés au laboratoire d'O. Fischer, par Riédel et par Kock. D'après ce qui a été publié jusqu'à présent, le produit de condensation de la benzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine ne se laisserait oxyder, ni par le chloranile, ni par le peroxyde de plomb; quant au produit de condensation de la paranitrobenzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine, il ne paraît pas avoir été soumis à l'action des agents d'oxydation.

Encouragés par les résultats obtenus ci-dessus, nous avons repris l'étude de cette réaction et nous avons trouvé que les leucobases en question se transforment, dans des conditions déterminées, facilement et nettement en matières colorantes. Il faut opérer avec le chloranile en solution alcoolique concentrée acidulée par l'acide acétique, et à chaud ; avec le peroxyde de plomb en solution acétique à froid. Le chloranile en solution alcoolique diluée, ou à froid, n'oxyde pas.

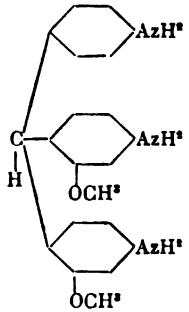
Tétraméthyldiamidophénylditolylméthane. — Cette base fut préparée d'après le procédé de Riédel (1), au moyen de la benzaldéhyde et de la diméthylmétatoluidine, seulement au lieu de chauffer jusqu'à 120-130°, nous avons préféré n'opérer qu'à la température du bain-marie. Le produit brut fut purifié par cristallisation dans la ligroïne et ensuite dans l'alcool. Nous avons trouvé le point de fusion un peu plus élevé que Riédel, à 123°.

La pureté du produit fut contrôlée par une détermination d'azote.

	Théorie pour $C=[C^6H^2(CH^3)Az(CH^3)^2]^2$.	Expérience.
Az.....	7.82	7.36

(1) *D. ch. G.*, t. **13**, p. 807.

(2) M. O. Fischer, auquel je communiquai ces résultats, m'informa qu'il avait répété, il y a déjà longtemps, les expériences sur la condensation de la benzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine, et qu'il avait trouvé également que le produit de condensation donnait par oxydation nettement et facilement un colorant vert. D'autres travaux l'avaient empêché jusqu'à présent de poursuivre plus complètement cette réaction, et de publier ses résultats. Les expériences de Kock (*loc. cit.*) montrent d'ailleurs qu'il ne saurait exister de différence fondamentale entre les dérivés du triphénylméthane deux fois substitués en méta et les autres, au point de vue de la transformation en matières colorantes. Kock a en effet obtenu le composé



et a trouvé qu'il s'oxyde facilement en donnant un colorant violet-bleu.

Mentionnons encore qu'on obtient par condensation du trichlorure de ben-

Le produit d'oxydation de 0gr,02 de la base teignait 1 gramme de coton mordancé au tannin en vert intense. Le colorant teint également la laine et la soie en vert.

Paranitrotétraméthyldiamidophénylditolylméthane. — Cette base a été préparée par Kock (1) en condensant la paranitrobenzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine au moyen du chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique. Nous avons trouvé avantageux d'opérer en solution alcoolique, en présence d'acide sulfurique concentré : 12 grammes de paranitrobenzaldéhyde, 100 grammes d'alcool absolu, 25 grammes de diméthylmétatoluidine et 15 grammes d'acide sulfurique concentré furent chauffés pendant environ vingt heures au bain-marie. L'alcool fut ensuite distillé, le résidu repris par l'eau, rendu alcalin, et l'excès de diméthylmétatoluidine distillé avec la vapeur d'eau.

La base brute, qui se présente sous forme d'une masse cristalline jaune brun, est extraite par l'alcool froid, qui dissout une petite quantité d'impuretés, puis cristallisée dans un mélange d'alcool et de benzine. On obtient ainsi de belles aiguilles jaunes, fusibles à 224°, peu solubles dans l'alcool, plus facilement dans les autres dissolvants usuels. Nos observations, en un mot, concordent entièrement avec celles de Kock.

	Théorie pour $C\begin{cases}C^6H^4AzO^2\\[(CH^3)Az(CH^3)^2]^2\\H\end{cases}$.	Expérience.
C	74.44	74.65
H	7.19	7.26
Az	10.42	10.65

Par oxydation, on obtient un beau vert, ressemblant tout à fait à celui obtenu au moyen du produit de condensation de la paranitrobenzaldéhyde avec la diméthylaniline.

Tétraméthyltriamidophénylditolylméthane. — Cette base a également déjà été préparée par Kock, dont nous pouvons confirmer les indications. Nous avons trouvé le point de fusion à 140° (Kock avait trouvé 139°).

	Théorie pour $C\begin{cases}C^6H^4AzH^2\\[(CH^3)Az(CH^3)^2]^2\\H\end{cases}$.	Expérience.
C	80.43	80.25
H	8.31	8.52
Az	11.26	11.49

zyle avec la diméthylmétatoluidine un colorant vert, aussi facilement qu'avec la diméthylaniline.

(1) Kock, *D. ch. G.*, t. 20, p. 1562.

Avec le peroxyde de plomb en solution acétique, on obtient un beau violet. Le produit d'oxydation de $0^{gr},02$ de la leucobase teint 1 gramme de coton mordancé au tannin en violet très intense. La soie et la laine se teignent également en violet.

Kock n'avait pas obtenu de colorant en oxydant par le chloranile, mais seulement une coloration violet vineux. C'est, en effet, ce qui se produit, quand on opère, ainsi que Kock l'a fait sans doute, en solution diluée et à froid. Mais si l'on traite par le chloranile une solution alcoolique concentrée de la base, acidulée par l'acide acétique, à chaud, on obtient le même violet qu'avec le peroxyde de plomb.

Si l'on acétyle la leucobase, et qu'on oxyde à froid, on obtient un vert, tout comme dans le cas du tétraméthyltriamidotriphénylméthane acétylé

$$C\begin{cases}C^6H^4AzH(C^2H^3O)\\ [C^6H^4Az(CH^3)^2]^2\\ H\end{cases}.$$

Cette combinaison acétylique se saponifie très facilement par les alcalis, les acides et même par une solution chaude de savon, et régénère alors le colorant violet.

Paranitrotétréthyldiamidophénylditolylméthane. — On a employé 6 grammes de paranitrobenzaldéhyde, 15 grammes de diéthylmétatoluidine, 50 grammes d'alcool absolu, 9 grammes d'acide sulfurique concentré, et on a opéré, du reste, absolument comme dans la condensation de l'aldéhyde avec la diméthylmétatoluidine.

La cristallisation dans l'alcool fournit la base sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 155°.

	Théorie pour $C\begin{cases}C^6H^4AzO^2\\ [C^6H^2(CH^3)Az(C^2H^5)^2]^2\\ H\end{cases}$.	Expérience.
C	75.81	75.7
H	8.06	8.22
Az	9.15	9.22

L'oxydation s'effectue absolument comme pour la base méthylée, et fournit un beau vert.

Un échantillon de la base réduite, puis oxydée, a donné aussi dans ce cas un violet.

Métanitrotétraméthyldiamidophénylditolylméthane. — Cette base a été préparée en employant 6 grammes de métanitrobenzaldéhyde, 15 grammes de diméthylmétatoluidine, 50 grammes d'alcool absolu et 9 grammes d'acide sulfurique concentré, et en

opérant d'ailleurs comme dans les cas précédents. Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, et cristallise en petites aiguilles jaunes, fusibles à 170°.

	Théorie pour $1/C=[C^6H^2(CH^3)Az(CH^3)^2]^3$ $\backslash H$	Expérience.
C	74.44	74.22
H	7.19	7.4
Az	10.42	10.26

Par oxydation, on obtient un beau vert; le colorant formé avec seulement 0gr,015 de la leucobase suffisait pour teindre en vert intense 1 gramme de coton mordancé. La couleur se distingue par sa résistance au savon.

Tétraméthyltriamidophénylditolylméthane. — Il s'obtient par réduction de la base précédente, et forme de petites aiguilles blanches, fusibles à 131°.

	Théorie pour $1/C=[C^6H^2(CH^3)Az(CH^3)^2]^3$ $\backslash H$	Expérience.
C	80.43	80.25
H	8.31	8.5
Az	11.26	11.29

Par oxydation, on obtient également un colorant *vert*, absolument comme pour la pseudoleucaniline tétraméthylée (préparée avec la tétranitrobenzaldéhyde et la diméthylaniline et réduction ultérieure).

Orthonitrotétraméthyldiamidophénylditolylméthane. — On a mis en œuvre 6 grammes d'orthonitrobenzaldéhyde, 15 grammes de diméthylmétatoluidine, 50 grammes d'alcool absolu et 9 grammes d'acide sulfurique concentré. La leucobase, isolée comme d'habitude, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 146°.

	Théorie pour $1/C=[C^6H^2(CH^3)Az(CH^3)^2]^2$ $\backslash H$	Expérience.
Az	10.42	10.77

Les oxydants transforment cette leucobase en un vert très bleuâtre, d'un pouvoir tinctorial égal à celui de ses isomères.

Par réduction, on obtient un dérivé triamidé qui paraît facilement décomposable et ne se laisse pas oxyder directement. En chauffant son chlorhydrate avec l'acétate de sodium et l'anhydride

acétique, on obtient un dérivé acétylique, qui, oxydé par le peroxyde de plomb, fournit un colorant vert.

Hexaméthyltriamidophénylditolylméthane. — On obtient ce dérivé en condensant 3 grammes d'aldéhyde diméthylparanitrobenzylique, 6 grammes de diméthylmétatoluidine, 4 grammes d'acide sulfurique concentré et 25 grammes d'alcool absolu. Il est très facilement soluble dans tous les dissolvants usuels, et, par conséquent, difficile à obtenir à l'état de pureté. On le purifie le mieux en le transformant en son picrate, qui est presque insoluble dans l'alcool absolu, et qu'on obtient en belles aiguilles jaunes, en mélangeant des solutions alcooliques bouillantes de la base et d'acide picrique. En traitant le picrate par l'ammoniaque, on obtient la base sous forme de flocons blancs, qui ne montrent pas un point de fusion bien net. Cependant le produit est pur, ainsi que le démontre l'analyse.

	Théorie pour $C{=}[C^6H^4Az(CH^3)^2]^3$	Expérience.
C	80.8	80.95
H	8.73	9.04
Az	10.47	10.84

Les oxydants transforment cette base en un violet qui est passablement plus bleuâtre que le violet cristallisé, l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol.

Sixième partie. — *Produits de condensation de l'éther orthoformique avec la diméthylmétatoluidine et la diméthyl-s.-métaxylidine;* par MM. E. Noelting et E. Trautmann.

En présence des résultats relatés dans le mémoire précédent, il ne semblait plus impossible d'obtenir aussi des dérivés du triphénylméthane, dans lesquels l'hydrogène serait substitué en méta vis-à-vis de l'acide, et par conséquent en ortho vis-à-vis du carbone fondamental, dans tous les trois noyaux benzéniques.

Les essais que nous avons entrepris pour effectuer la synthèse de dérivés de cette constitution ont en effet été couronnés de succès.

Condensation de l'éther orthoformique avec la diméthylmétatoluidine. Hexaméthyltriamidotritolylméthane. — O. Fischer et G. Kœrner (1) ont obtenu l'hexaméthylparaleucaniline

$$CH.[C^6H^4Az(CH^3)^2]^3,$$

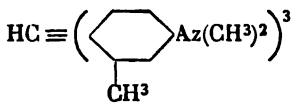
(1) *D. ch. G.*, t. 17, p. 99.

en condensant l'éther orthoformique $CH.(OCH^3)^3$ avec la diméthylaniline. Avec la diméthylmétatoluidine on obtient, d'une manière tout à fait analogue, l'hexaméthyltriamidotritolylméthane.

On chauffe pendant quelques heures au bain-marie bouillant, 4 grammes d'éther orthoformique, 12 grammes de diméthylmétatoluidine et 10 grammes de chlorure de zinc. La masse se colore d'abord en bleu, puis la coloration disparaît de nouveau. Il y a peut-être formation intermédiaire d'un hydrol. Le produit de la réaction est traité par la vapeur d'eau, pour éliminer les matières premières qui ne seraient pas entrées en réaction; puis il est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, et la solution est introduite dans l'ammoniaque diluée en excès et bien refroidie. Le précipité blanc, floconneux, est filtré, lavé et cristallisé dans l'alcool, dans lequel il est facilement soluble à chaud, difficilement à froid. On obtient ainsi de petites aiguilles blanches, fusibles à 190-191°.

	Théorie pour $CH[C^6H^3(CH^3)Az(CH^3)^2]^3$.	Expérience.
C.....	80.96	81.57
H.....	8.91	9.28
Az.....	10.12	10.5

D'après son mode de formation, la nouvelle base a la constitution :



Avec les acides elle forme des sels facilement solubles.

Par oxydation de cette base en solution acétique ou chlorhydrique diluée, on obtient un beau colorant bleu, qui teint facilement la soie, la laine et le coton mordancé en tannin, et qui au point de vue de la richesse, semble égaler le violet cristallisé.

On obtient le même colorant en chauffant au bain-marie la diméthylmétatoluidine avec une solution d'oxychlorure de carbone dans le toluène et un peu de chlorure d'aluminium. Le produit de la réaction est traité par l'eau, rendu alcalin et soumis à l'action de la vapeur d'eau pour chasser le toluène et la diméthylmétatoluidine en excès. La base est ensuite dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué, et le colorant précipité par le sel marin. Il teint exactement comme le produit d'oxydation de l'hexaméthyltriami-

dotritolylméthane, décrit ci-dessus. Les réducteurs transforment ce colorant en une leucobase, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 190-191° et qui a été trouvée identique à tous les points de vue avec l'hexaméthyltriamidotritolylméthane.

Condensation de l'éther orthoformique avec la diméthyl-s.-métaxylidine. Hexaméthyltriamidotrixylylméthane. — La condensation fut effectuée dans les mêmes conditions que celle avec la diméthylmétatoluidine et la base purifiée de la même manière (1).

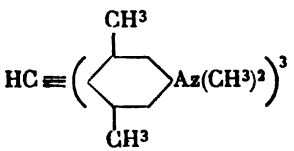
La réaction a l'air d'être moins nette, car on régénéra toujours des quantités assez notables des matières premières, et, en conséquence, le rendement n'était pas très bon. Si l'on essaie de l'augmenter en chauffant plus haut, on obtient un produit goudronneux et difficile à purifier.

L'hexaméthyltriamidotrixylylméthane cristallise de l'alcool en longues aiguilles blanches, fusibles à 134-135°.

	Théorie pour $CH[C^6H^2(CH^3)^2Az(CH^3)^2]^3$.	Expérience.
Az.....	9.19	9.35

Les oxydants le transforment en un colorant *vert*.

Sa formule de constitution est :



Trois groupes méthyle en méta vis-à-vis de l'amide, transforment donc l'hexaméthylrosaniline en un *bleu*, six groupes méthyle en méta la transforment en un *vert*.

(Mulhouse, École de chimie.)

(1) La diméthyl-s-métaxylidine n'a pas encore été décrite. Nous l'avons préparée de la manière suivante : 20 grammes de s-métaxylidine, 70 grammes d'iodure de méthyle, 47 grammes de carbonate de soude et 500 grammes d'eau sont chauffés au réfrigérant à reflux jusqu'à ce que tout l'iodure soit absorbé. Après refroidissement l'iodure de triméthylxylylammonium, difficilement soluble dans l'eau froide, cristallise en magnifiques aiguilles blanches. On en isole la base par l'oxyde d'argent, ou bien on le transforme en ferrocyanure, on décompose celui-ci par le sulfate de cuivre, on précipite l'acide sulfurique par la baryte, on élimine l'excès de celle-ci par l'acide carbonique et l'on distille la solution. La diméthyl-s-métaxylidine bout à 226°,5-227°,5 (non corrigée). Son odeur rappelle celle de la diméthylmétatoluidine (calculé Az, 9,39 0/0; trouvé, 9,49 0/0). Avec le nitrite en solution chlorhydrique, elle donne un chlorhydrate de nitrosodiméthylxylidine, qui se sépare en belles aiguilles jaunes.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les phénomènes de dissociation; A. W. DE HOFMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3303-3319).— *Dissociation de l'anhydride carbonique.* — Dans un article publié en 1860, en collaboration avec M. H. Buff (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **113**, p. 129), l'auteur a décrit les phénomènes suivants : si dans un eudiomètre renfermant de l'anhydride carbonique sec, on fait passer une série d'étincelles d'induction, on voit le volume augmenter rapidement d'abord, par suite de la dissociation de CO^2 en $CO + O$, puis l'accroissement de volume se ralentit progressivement, jusqu'à devenir insensible lorsque le volume a augmenté d'un sixième environ. Les étincelles continuant toujours, on voit tout à coup, environ une demi-heure après le début de l'expérience, la masse gazeuse faire explosion par suite de la combinaison de l'oxyde de carbone et de l'oxygène et le volume revenir brusquement à sa valeur primitive, puis augmenter de nouveau graduellement, etc..., la même série de phénomènes se renouvelant périodiquement tant que passe le courant d'étincelles.

Depuis, H. Sainte-Claire-Deville (*C. R.*, t. **60**, p. 317) a vérifié que la quantité de CO^2 dissocié par l'étincelle tend vers une limite 28 0/0 qu'il ne peut dépasser; M. Berthelot (*Bull.*, t. **13**, p. 1 et 90) trouve 29 0/0 pour la valeur de cette même limite, et observe que si l'on cherche à la dépasser, les gaz de dissociation se recombinent, conformément à l'observation de MM. de Hofmann et Buff, mais il n'a pas enregistré d'explosion. Divers expérimentateurs ont essayé sans succès de répéter l'opération dont il s'agit et l'auteur lui-même s'est trouvé quelque temps dans ce cas. Ceci n'a rien d'étonnant, puisque l'étincelle exerce à la fois deux actions de sens opposé ; on conçoit que la réussite du phénomène avec sa marche périodique dépende de conditions assez délicates à réaliser. L'auteur a cherché, en variant les sources d'électricité, les eudiomètres, etc., à retrouver les conditions favorables.

Si l'on intercale une petite bouteille de Leyde dans le circuit

induit, le phénomène réussit à se produire d'une manière assez satisfaisante.

Mais il vaut encore mieux se passer de ce dispositif et n'employer qu'une simple bobine de Ruhmkorff en prenant certaines précautions. Tout d'abord la longueur de l'étincelle et sa position dans le tube ne sont pas indifférentes. Pour régler ces conditions l'auteur emploie une disposition très ingénieuse qui peut être recommandée pour transformer sans frais ni détériorer un tube quelconque en eudiomètre. On prend un tube à gaz en verre qu'on courbe en U très allongé et à branches inégales : la petite branche a une longueur comprise entre celle de la cloche en expérience et la profondeur de la cuve à mercure; on ferme cette branche à la lampe en y soudant un petit bout de fil de platine qui traverse le verre de part en part ; l'autre branche reste ouverte et l'on remplit la cavité du tube avec du mercure. D'autre part, on enroule en hélice, autour de la petite branche du tube ainsi préparé, un fil de platine dont l'extrémité supérieure vient aboutir à quelques millimètres ($2^{mm},5$ à 3^{mm}) de l'autre fil. Pour opérer, on fait communiquer l'un des pôles de la source électrique avec le mercure de la cuve et l'autre avec le mercure qui remplit le tube en U. On a ainsi réalisé un eudiomètre possédant une foule d'avantages sur ceux des autres systèmes. Pour la réussite de l'expérience en question, il est bon que l'étincelle éclate au premier quart de la hauteur du volume gazeux compté de bas en haut.

Il convient de prendre une bobine de dimension moyenne (30^{cm} de long sur 10^{cm} de diamètre), alimentée par deux éléments Bunsen moyens ($14^{cm},5$ de haut, sur $5^{cm},5$ de diamètre). Quant au volume initial d'anhydride carbonique on en prendra 6 à 10 centimètres cubes sous la pression de 650 à 700 millimètres, le gaz étant bien desséché à l'acide sulfurique. Dans ces conditions, on arrive à avoir une explosion périodique toutes les quinze à vingt minutes, et même plus fréquemment. Le premier intervalle est toujours plus long que les suivants qui sont sensiblement égaux; cela tient à ce que la combinaison des gaz n'est jamais totale. La première explosion s'accompagne d'une flamme bleuâtre, les suivantes avec une flamme verdâtre, due à des traces de vapeurs de mercure.

On peut réussir sous une autre forme la dissociation de l'anhydride carbonique ; on fait passer un courant continu de ce gaz à travers un tube de verre dans lequel éclate entre deux fils de platine une série continuelle d'étincelles. Le courant gazeux est recueilli sur la cuve à mercure dans une cloche à robinet renfermant une certaine quantité de lessive de potasse (comme dans les do-

sages d'azote par la méthode de Dumas modifiée par Schiff). On recueille ainsi en quelques minutes quelques bulles de gaz (CO + O) qu'on peut allumer sans danger après avoir ouvert le robinet. Si on a opéré pendant un quart d'heure, on a un volume notable de gaz qu'il convient de transvaser dans un eudiomètre et de faire détoner.

L'auteur a aussi essayé, mais sans succès aucun, de dissocier l'anhydride carbonique par l'action d'un fil de platine rendu incandescent par le passage d'un courant électrique.

Dissociation de la vapeur d'eau. — M. Berthelot le premier a montré (*loc. cit.*) que la vapeur d'eau est dissociée par l'action d'une série d'étincelles d'induction.

Il est très facile de répéter l'expérience, en opérant comme il suit : on dispose sur une cuve à mercure un eudiomètre entièrement plein de mercure, on y fait passer quelques gouttes d'eau, et à l'aide d'un manchon de verre, parcouru par un courant de vapeur d'eau bouillante, on réduit en vapeur l'eau contenue dans l'eudiomètre. On s'arrange de telle sorte que la vapeur d'eau se trouve dans l'eudiomètre sous pression réduite. Alors on fait passer une série d'étincelles d'induction fournies par une bobine qu'actionnent 3 éléments Bunsen; l'étincelle est d'un beau violet. Au bout de dix à douze minutes, on arrête le courant et on laisse refroidir l'appareil; on voit que le mercure ne remplit plus l'eudiomètre, il reste un espace de quelques centimètres cubes rempli de gaz tonnant; on fait détoner celui-ci par le passage d'une seule étincelle, et l'appareil est prêt à fonctionner de nouveau. Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, on n'observe pas d'augmentation de volume lors de la dissociation partielle de la vapeur d'eau, comme cela avait lieu pour l'anhydride carbonique; cela tient à ce qu'on opère sur de la vapeur saturée qui occupe tout l'espace chauffé à 100° ; pour observer l'augmentation de volume, il faudrait prendre de la vapeur non saturée.

On peut, avec cet appareil, observer un phénomène intéressant ; si, après avoir fait passer quelque temps une série d'étincelles au milieu de la vapeur d'eau, on continue le passage de celui-ci, mais en laissant refroidir l'appareil jusqu'à la température ordinaire, on voit le mercure remonter progressivement jusqu'au sommet de l'éprouvette; ce fait s'explique par la coexistence de deux effets opposés exercés par l'étincelle.

Avec la vapeur d'eau, on ne réussit pas à voir une explosion brusque succéder à la dissociation progressive de celle-ci, et le système revenir à l'état initial, puis donner lieu au retour pério-

dique des mêmes phases, ce qui a lieu pour l'anhydride carbonique. Cela provient de ce que, ainsi que l'a fait voir M. Berthelot (*Bull.*, t. 13, p. 104), l'eau est bien moins aisément dissociable que l'anhydride carbonique par l'étincelle, en sorte que la masse dissociée est toujours très faible par rapport à la masse totale.

Au lieu d'opérer dans un simple eudiomètre, on peut répéter les expériences précédentes dans un appareil manométrique en verre dont on trouvera le dessin dans le mémoire original. Bornons-nous à dire que c'est un instrument analogue aux autres appareils de démonstration de M. de Hofmann pour la composition des gaz; le tube laboratoire est ici chauffé par un manchon dans lequel circule de la vapeur d'eau bouillante. On peut à l'aide de ce dispositif, en haussant ou baissant le réservoir à mercure, opérer sous des pressions variables.

On peut encore montrer la dissociation de la vapeur d'eau au moyen de l'étincelle, en faisant parcourir à celle-ci un tube de verre dans lequel éclate une série d'étincelles. Le courant de vapeur d'eau vient se condenser dans une cuve à eau; on recueille dans un eudiomètre les gaz entraînés par la vapeur. On voit ainsi qu'en dix minutes, par exemple, on a environ 3 centimètres cubes de gaz tonnant.

Enfin l'auteur a encore fait circuler un courant de vapeur d'eau dans un tube renfermant une spirale de platine rendue incandescente par un courant électrique. En recueillant comme plus haut les gaz qui ont pu se former, il a vu se former, dès que le platine atteint le rouge blanc, des quantités notables de gaz tonnant. On a vu plus haut que l'anhydride carbonique n'est pas dissocié dans ces conditions. Si, au lieu de prendre un courant de vapeur d'eau, on opère sur de la vapeur renfermée dans une cloche, on n'observe pas de dissociation.

Dissociation des gaz et des vapeurs sous l'influence de l'effluve électrique. — Après une revue des travaux antérieurs sur cette matière, l'auteur montre que si, dans un appareil à production d'ozone, on remplace l'oxygène par de l'anhydride carbonique bien sec, on obtient une faible proportion du mélange $CO + O$ (quelques centimètres cubes en huit heures), ce qui est bien d'accord avec les recherches de MM. Berthelot et Brodie. Il se fait en même temps un peu d'ozone.

Quant à la dissociation de la vapeur d'eau par l'effluve, M. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.*, 5e série, t. 17, p. 143) n'a pas réussi à l'observer, tandis que MM. Dehérain et Maquenne (*C. R.*, t. 90,

p. 895) ont pu la réaliser par l'emploi de l'appareil à production d'ozone. L'auteur a réussi à dissocier la vapeur d'eau par l'effluve électrique en se servant de l'appareil classique de M. Berthelot. La vapeur circule entre deux surfaces de verre qui sont baignées extérieurement par de l'acide sulfurique étendu, les deux masses de cet acide étant maintenues à un potentiel électrique différent. Cet appareil, à armatures d'acide sulfurique étendu, offre l'avantage d'être parfaitement transparent; si l'on remplit de vapeur d'eau l'espace annulaire soumis à l'effluve, en chauffant à 100° l'armature extérieure par une insufflation de vapeur d'eau bouillante, on voit que l'effluve s'accompagne d'une lueur bleuâtre, perceptible seulement dans l'obscurité. En recueillant la vapeur au sortir de l'appareil, on voit qu'il s'est engendré des quantités notables de gaz tonnant.

Dans l'appareil à effluve, le gaz acide chlorhydrique n'offre aucune trace de décomposition. Ce même gaz, mélangé de vapeur d'eau, fournit, lorsqu'on le fait circuler à travers un appareil à ozone chauffé à 100°, une très notable proportion de gaz tonnant, provenant de la décomposition totale de la vapeur d'eau, tandis que l'acide chlorhydrique échappe à toute réaction.

L'ammoniaque est dissociée par l'effluve en azote et hydrogène, ainsi que l'a fait voir M. Berthelot.

Les alcools méthylique et éthylique, l'éther, sont rapidement décomposés par l'effluve avec production de gaz. La benzine fournit un gaz et un dépôt charbonneux. Ces recherches seront continuées. L. B.

Sur l'hypothèse d'Arrhénius au sujet de la dissociation; J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3519-3530). — L'auteur s'attache à réfuter cette hypothèse qui consiste à admettre qu'un corps en dissolution est dissocié en ses ions, en montrant qu'elle est en contradiction avec les faits sur les points suivants : affinités, phénomènes d'état naissant, évaporation, diffusion, endosmose, cryoscopie, colorations, formation des hydrates, hypothèse de l'agrégation, lois de la dissociation, thermochimie, conductibilités électriques, phénomènes capillaires, pression osmotique. Nous renvoyons au mémoire original. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la découverte de l'acide azothydrique Az^3H; **D. MENDÉLEIEFF** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3464). — Nous nous bornerons ici à résumer les points les plus saillants de ce mémoire purement théorique.

Considérons l'acide orthoazotique $AzO(OH)^3$, hydrate hypothétique qui correspondrait à l'acide phosphorique ordinaire, et son sel diammonique $AzO(OAzH^4)^2OH$, qui correspondrait au phosphate d'ammonium habituel. Enlevons-lui H^2O, il reste le dérivé amidé $AzO.AzH^2.OAzH^4.OH$, qui n'est autre que l'azotate d'ammonium monoammoniacal $AzO^3AzH^4.AzH^3$ observé par M. Raoult. Le départ d'une seconde molécule d'eau laisse $AzO(AzH^2)^2OH$; celui d'une troisième molécule d'eau donne naissance à un corps à la fois amide et imide, $AzO\begin{cases}AzH^2\\AzH\end{cases}$; et, enfin, si on enlevait à ce composé encore une dernière molécule d'eau, le résidu, imide et nitrile tout à la fois, ne serait autre sans doute que l'acide azothydrique de M. Curtius (1). En résumé, on aurait

$$AzO^4H(AzH^4)^2 = 4H^2O + Az^3H.$$

Si l'hydrogène du corps Az^3H a un caractère fortement électronégatif, c'est que, suivant l'auteur, il provient d'un groupe OH de l'acide ortho-azotique; en d'autres termes, le nouvel azoture d'hydrogène est une imide, et si celui-ci est un acide plus énergique que d'autres nitriles ou imides, comme les acides cyanhydrique ou cyanique, cela tient à la place qu'occupe l'azote dans la classification périodique des éléments. Ceci amène l'auteur à esquisser un parallèle entre l'acide azothydrique et les composés cyaniques (2).

(1) D'après cette manière de raisonner on aurait :

$$\begin{matrix}O\\H^2Az\end{matrix}\!\!\diagup\!\!\!\!\diagdown Az=Az-H = H^2O + Az\equiv Az=Az-H,$$

tandis que M. Curtius donne la formule $\begin{matrix}Az\\\|\\Az\end{matrix}\!\!\diagup\!\!\!\!\diagdown Az-H$ qui en fait l'imide de l'acide hypoazoteux $\begin{matrix}AzOH\\\|\\AzOH\end{matrix}$. (*N. de la R.*)

(2) M. Mendéleieff appelle *nitriles* les composés que nous nommons imides, aussi bien que ceux qui, pour nous, sont des nitriles. Ainsi pour lui l'acide

Dans la série du cyanogène, on remarque les trois particularités suivantes : 1° polymérisations (acides cyanique et cyanurique, chlorure de cyanogène); 2° sels doubles à propriétés caractéristiques (ferrocyanures, etc.); 3° transformations isomériques (cyanate d'ammonium et urée). D'après l'auteur, on devra retrouver des phénomènes corrélatifs dans l'acide azothydrique et ses dérivés. Ainsi soit l'azoture d'ammonium (de Curtius) Az^3AzH^4, dont la formule est dissymétrique comme celle du cyanate d'ammonium; de même que celui-ci se transforme en urée à formule symétrique, de même on réussira peut-être à transformer l'azoture d'ammonium en un isomère à structure symétrique (1). Par son insolubilité, l'azoture d'argent Az^3Ag rappelle le cyanure de ce métal. L'auteur espère qu'on arrivera à découvrir des sels doubles colorés, comme les ferro-azotures analogues aux ferrocyanures, qui devront donner avec les sels ferriques des précipités analogues au bleu de Prusse, mais doués à l'état sec de propriétés explosives. L. B.

Synthèse de la kaïnite et de la tachydrite; A. DE SCHULTEN (*C. R.*, t. **111**, p. 928). — On sait que, parmi les sels doubles qui se rencontrent naturellement dans les dépôts de Stassfurt, la *carnallite* ou chlorure potassico-magnésien $KCl.MgCl^2.6H^2O$ se produit à volonté lors de l'évaporation d'une solution concentrée renfermant les deux chlorures simples; cette régénération se produit au cours même de l'extraction industrielle du chlorure de potassium. M. de Schulten vient de reproduire, par des procédés analogues, deux autres sels doubles de Stassfurt.

La *kaïnite* $KCl.MgSO^4.3H^2O$ s'obtient aisément par l'évaporation au bain-marie d'une solution concentrée renfermant 500 grammes de chlorure de magnésium hydraté cristallisé, 40 grammes de sul-

cyanique COAzH, la sulfimide SO^2AzH, sont des nitriles au même titre que l'acide cyanhydrique ou l'oxyde azoteux (on enlève $2H^2O$ aux bicarbonate, bisulfate, formiate, azotate d'ammonium). On voit aussi pourquoi l'auteur compare Az^3H avec CAzH et CAzOH. Nous avons dans cet extrait rétabli la nomenclature usuelle. (*N. de la R.*)

(1) On aurait alors :

$$Az \equiv Az = Az\text{-}AzH^4 = Az \equiv Az < \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}.$$

Ce dernier corps serait à la fois nitrile et diamide dérivant de l'ortho-azotate triammonique $AzO(OAzH^4)^3$ par perte de $4H^2O$. Si l'on adoptait la formule de M. Curtius, on aurait pour l'azoture d'ammonium, après transposition moléculaire, l'expression $\begin{matrix} Az\text{-}AzH^2 \\ \| \\ Az\text{-}AzH^2 \end{matrix}$, ce qui en ferait l'amide de l'acide hypoazoteux. (*N. de la R.*)

fate de potassium et 56 grammes de sulfate de magnésium hydraté cristallisé. Il se dépose à chaud, lorsque la liqueur est assez concentrée, des petits cristaux de kaïnite accompagnés d'un peu de carnallite. On essore rapidement les cristaux avec du papier buvard et on les lave à l'alcool absolu, qui décompose la carnallite et enlève la totalité du chlorure de magnésium provenant des eaux-mères ou de ce dernier sel. Il se fait un dépôt pulvérulent de chlorure de potassium, dont on se débarrasse par lévigation. Dans la préparation précédente, on peut sans inconvénient augmenter la proportion de sulfate de magnésium. Les cristaux de kaïnite sont dédoublés par l'eau à froid en chlorure de magnésium et sulfate potassico-magnésien $K^2SO^4.MgSO^4.6H^2O$. Leur densité est 2,12. Ce sont des prismes clinorhombiques aplatis en tables suivant h^1, avec les facettes $h^{1/2} d^{1/2} p g^1$. On a $h^1 h^{1/2} = 60°48'$; $h^1 d^{1/2} = 118°48'$; $h^1 p = 86°$.

La *tachydrite* est un chlorure calcico-magnésien

$$CaCl^2.2MgCl^2.12H^2O,$$

véritable carnallite calcique. Elle s'obtient aisément en évaporant au bain-marie une solution renfermant 200 grammes de chlorure de calcium anhydre et 150 grammes de chlorure de magnésium hydraté cristallisé. Lorsque la liqueur est assez concentrée, elle dépose par refroidissement des cristaux limpides très nets de tachydrite, extrêmement déliquescents. Leur densité est 1,67; leur forme cristalline, le rhomboèdre basé $p a^1$, dans lequel $pp = 76°$.

L. B.

Chlorure double de magnésium et de plomb; R. OTTO et **D. REWES** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 495-499]. — Une solution concentrée et chaude de chlorure de magnésium dissout abondamment le chlorure de plomb et laisse déposer par le refroidissement des petits cristaux blancs, très brillants, renfermant $PbCl^2.2MgCl^2,13H^2O$. Ce sel est très hygroscopique; il attire l'humidité de l'air en donnant une solution sirupeuse de chlorure de magnésium qui tient en suspension le chlorure de plomb. L'eau et l'alcool le dédoublent. L'hydrogène sulfuré sec est sans action sur lui.

AD. F.

Action de l'hydrogène sur le sulfothallate de potassium; quelques propriétés de cette combinaison; R. SCHNEIDER [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 305-327]. — Ce long mémoire est consacré à la discussion minutieuse

des résultats obtenus par MM. Krüss et Solereder [*Bull.* (2), t. **47**, p. 183]. L'auteur a observé que la réduction du sulfothallate de potassium par l'hydrogène se produit : au rouge sombre suivant l'équation :

$$K^2S.Tl^2S^3 + 2H^2 = 2H^2S + K^2S + Tl^2S;$$

et au rouge vif, si l'on prolonge pendant longtemps l'action du réducteur, suivant l'équation :

$$2(K^2S.Tl^2S^3) + 5H^2 = 5H^2S + 2K^2S + Tl^2S + Tl^2.$$ AD. F.

CHIMIE ORGANIQUE.

Formation d'éthers et d'anhydrides au moyen du chlorocarbonate d'éthyle; R. OTTO et **W. OTTO** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 499-516]. — Le chlorocarbonate d'éthyle réagit à la température ordinaire sur les sels de sodium ou de potassium de la plupart des acides organiques monobasiques, avec formation d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, de carbonate d'éthyle, de chlorure de sodium ou de potassium et de l'éther éthylique, ainsi que de l'acide libre correspondant au sel employé. Tels sont, du moins, les résultats fournis avec : le formiate de sodium, l'acétate de sodium, le propionate de calcium, l'isovalérate, le stéarate et le phénylacétate de sodium; avec le benzoate de sodium et le m.-toluate de potassium, on observe, en outre, la formation des anhydrides benzoïque et toluique.

Les sels des acides bibasiques donnent l'éther monoacide correspondant : c'est ainsi qu'avec le succinate et avec le phtalate de potassium on a obtenu les acides éthylsuccinique et éthylphtalique. L'oxalate de potassium se comporte comme les sels d'acides monobasiques, et donne de l'oxalate d'éthyle.

Enfin le salicylate de sodium a donné aussi du salicylate d'éthyle.

AD. F.

Sur les combinaisons obtenues par l'action de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes non saturées; G. JOHANNY (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 399-413). — *Propylidène-oxybutyronitrile* $C^2H^5\text{-}CH{=}C{<}^{CH^3}_{CH\text{-}OH\text{-}CAz}$. — On chauffe

pendant cinquante heures à 45° un mélange à volumes égaux de méthyl-éthylacroléine et d'acide cyanhydrique anhydre, et on évapore le produit, d'abord à 45°, puis, dans le vide, à la température ordinaire, sur de la potasse caustique. Le produit ainsi préparé n'a pu être obtenu à l'état de pureté; il se décompose par la distillation dans le vide, ou par distillation dans un courant de vapeur, et donne à l'analyse des chiffres peu concordants. Il fixe à froid 2 atomes de brome, sans dégagement d'acide bromhydrique.

Chauffé à l'ébullition avec le double de son poids d'anhydride acétique, le nitrile précédent se décompose en partie et se transforme en partie en un *dérivé acétylé* $C^7H^{10}Az(OC^2H^3O)$, liquide incolore, bouillant à 110-114° sous 22 millimètres, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique : le dérivé acétylé fixe également 2 atomes de brome, en donnant un produit qui n'a pas été isolé à l'état de pureté.

Chauffé en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique fumant, ou mieux, abandonné pendant trois jours à la température ordinaire en vase clos avec cinq fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, le dérivé acétylé qui précède donne du sel ammoniac et un produit soluble dans l'éther. Purifié par lavage au carbonate de sodium et cristallisé dans l'alcool, ce produit se présente en lamelles rhombiques fusibles à 100-101°, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique et ayant pour formule $C^7H^{13}AzO^2$; ce composé constitue l'*amide propylidène-oxybutyrique* $C^2H^5\text{-}CH{=}C{<}^{CH^3}_{CH.OH\text{-}CO.AzH^2}$. Elle fixe 2 atomes de brome, en donnant un composé cristallisable.

La liqueur alcaline, ayant servi à purifier l'amide précédente, renferme l'acide correspondant; on l'isole en acidulant par l'acide sulfurique et épuisant par l'éther; il ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté.

Le *sel de calcium* $(C^7H^{11}O^3)^2Ca + 2H^2O$ préparé, soit au moyen de l'acide brut, soit par l'ébullition de l'amide avec un lait de chaux, cristallise en aiguilles blanches. AD. F.

Recherches sur quelques alcools diatomiques dérivés de l'aldéhyde isobutylique; E. SWOBODA et W. FOSSEK (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 383-399). — *Isopropylisobutyléthylèneglycol* $(CH^3)^2CH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$. — On mélange 50 grammes d'aldéhyde isobutylique avec 60 grammes d'aldéhyde isoamylique et on verse peu à peu ce mélange dans 200 grammes de potasse alcoolique; on abandonne le tout pendant

deux heures, puis on chasse l'alcool au bain-marie, on ajoute de l'eau au résidu et on épuise par l'éther.

La solution éthérée, soumise à la distillation fractionnée dans le vide, fournit le glycol sous la forme d'une huile presque incolore, bouillant à 135-140° sous une pression de 18 millimètres. On achève la purification par une cristallisation dans l'eau bouillante.

Ce glycol cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 79-80° et bouillant à 231-232°, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante.

Le produit brut d'où on a enlevé le glycol au moyen de l'éther renferme de l'isobutyrate de potassium. La réaction peut donc être exprimée par l'équation suivante, qui est sensiblement quantitative :

$$2C^4H^8O + C^5H^{10}O + KOH = C^9H^{20}O^2 + C^4H^7O^2K.$$

Méthylisopropyléthylèneglycol CH^3-CHOH-CHOH-CH$(CH^3)^2$. — Même préparation au moyen d'un mélange d'aldéhydes éthylique et isobutylique. Liquide épais, limpide, bouillant à 206-207°, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et se prenant à quelques degrés au-dessous de 0° en une masse cristalline blanche.

Phénylisopropyléthylèneglycol C^6H^5-CHOH-CHOH-CH$(CH^3)^2$. — Même préparation. Cristaux blancs, fusibles à 81-82°, distillant à 286-287°, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Les glycols précédents, chauffés pendant dix-huit heures à 200° avec trois fois leur poids d'anhydride acétique, fournissent les *éthers diacétiques* correspondants.

L'éther du méthylisopropyléthylèneglycol $C^{10}H^{18}O^4$ est un liquide incolore, à odeur de fruits, bouillant à 220°.

L'éther de l'isopropylisobutyléthylèneglycol $C^{13}H^{22}O^4$ est un liquide incolore, bouillant à 240-242°.

L'éther du phénylisopropyléthylèneglycol $C^{15}H^{20}O^4$ est une masse cristalline blanche et compacte, qui fond à 55° et qui distille à 295-297°.

Soumis à l'action de l'acide sulfurique, les glycols qui précèdent fournissent chacun *deux pinacolines :* on obtient à volonté l'une ou l'autre, ou le mélange des deux suivant les conditions expérimentales.

Si l'on opère avec de l'acide sulfurique concentré, à la température de 0°, et qu'on verse ensuite le produit de la réaction dans l'eau glacée, c'est la α-pinacoline qui prend naissance; en opérant à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu de 3 fois son poids d'eau, on obtient, au contraire, la β-pinacoline; enfin, l'acide sulfu-

rique concentré donne naissance à la température ordinaire au mélange des deux pinacolines. On peut isoler ces pinacolines en traitant par l'eau le produit de la réaction, épuisant par l'éther et distillant la solution éthérée. La β-pinacoline a un poids moléculaire double de celui de l'α-pinacoline.

L'α-pinacoline dérivée de l'isopropylisobutyléthylène-glycol $C^9H^{18}O$ est un liquide incolore, mobile, bouillant à 150°. La β-pinacoline $C^{18}H^{36}O^2$ est un liquide incolore, bouillant à 274°.

L'α-pinacoline dérivée du méthylisopropyléthylèneglycol $C^6H^{12}O$ est un liquide à odeur de camphre, bouillant à 120-122°. La β-pinacoline $C^{12}H^{24}O^2$, bout à 160-162°. AD. F.

Sur la préparation du glycocolle et sur quelques-uns de ses dérivés; J. MAUTHNER et **W. SUIDA** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 373-383). — Les auteurs recommandent, pour la préparation du glycocolle, de mélanger peu à peu une solution aqueuse d'acide monochloracétique avec 5 fois son poids d'ammoniaque à 20-22 0/0 et d'abandonner le mélange à la température ordinaire pendant une semaine. Au bout de ce temps, on chasse l'ammoniaque au bain-marie et on extrait le glycocolle formé en le transformant successivement en sel de plomb, puis en sel de cuivre.

Le sel de cuivre du glycocolle se présente, comme on sait, en aiguilles bleues. Les auteurs ont observé une autre forme à ce dérivé. Quand on cherche à faire cristalliser le glycocolle cuivrique dans une quantité d'eau bouillante insuffisante pour le dissoudre en totalité, la partie non dissoute se transforme en lamelles violettes ayant pour formule $(C^2H^4AzO^2)^2Cu + H^2O$. Par dissolution dans l'eau bouillante, ce composé se transforme dans le sel bleu ordinaire.

Les auteurs ont indiqué précédemment [*Bull.* (3), t. **3**, p. 447] que le phénylglycocolle soumis à l'ébullition avec de la chaux fournit une combinaison calcique. Ils ont de même préparé l'*o.-crésylglycocolle calcique* $(C^9H^{10}AzO^2)^2Ca,3H^2O$, et constaté que ce sel fournit, par la distillation avec du formiate de calcium, un composé cristallisant en petites lamelles incolores et paraissant être l'*o.-méthylindol.*

L'*α-naphtylglycocolle*, dissous dans l'ammoniaque et additionné à chaud de chlorure de calcium fournit par refroidissement des aiguilles incolores d'*α-naphtylglycocolle calcique*

$$(C^{12}H^{10}AzO^2)Ca,3H^2O.$$

Le *sel cuivrique* $(C^{12}H^{10}AzO^2)^2Cu$ s'obtient sous la forme d'une

poudre microcristalline brun foncé, par addition d'acétate de cuivre à une solution alcoolique d'α-naphtylglycocolle.

La distillation sèche d'un mélange d'α-naphtylglycolle calcique et de formiate de calcium fournit de l'*α-naphtylindol* en belles lamelles incolores, fusibles à 163°.

L'acide *phénylglycocolle-p.-carbonique* $C^9H^9AzO^4$ prend naissance lorsqu'on fait bouillir pendant quelques heures un mélange d'acides p.-amidobenzoïque et chloracétique avec une solution aqueuse de carbonate d'ammonium. C'est une poudre cristalline jaunâtre, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, fusible avec décomposition à 219-221°.

Le *sel de baryum* $C^9H^7AzO^4Ba,4H^2O$ est une poudre blanche cristalline. Le *sel de calcium* $C^9H^7AzO^4Ca,3H^2O$ ressemble au précédent. Le *sel de cuivre* $C^9H^7AzO^4Cu$ est un précipité bleu foncé, amorphe.

En cherchant à préparer par la même méthode l'acide phénylglycocolle-m.-carbonique, les auteurs ont obtenu un composé fusible à 210-212°, ayant pour formule $C^{11}H^{11}AzO^6$ et qui paraît être un acide phényldiglycolamidique-m.-carbonique. AD. F.

Sur l'aldéhyde β-bromopropylique et l'acide β-bromo-propionique; L. LEDERER [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 384]. — L'*aldéhyde-β-bromopropylique* prend naissance par l'action du gaz bromhydrique sec sur l'acroléine bien refroidie. C'est une huile jaunâtre, incristallisable, qui se décompose assez rapidement à la température ordinaire, même dans le vide.

L'*acide β-bromopropionique* s'obtient en dissolvant l'aldéhyde précédente dans de l'acide nitrique ($d = 1,48$) bien refroidi, versant ensuite dans l'eau et épuisant par l'éther. Il cristallise en grandes lamelles incolores, fusibles à 62°,5, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'*éther éthylique*, obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide, bout à 89° sous une pression de 40-50 millimètres. AD. F.

Transformation simple de la sulfo-urée en urée; R. MALY (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 277-282). — On convertit facilement la sulfo-urée en urée en ajoutant goutte à goutte une solution de permanganate de potassium à une solution de sulfo-urée tant que ce réactif se décolore :

$$CSAz^2H^4 + 2O^2 + H^2O = COAz^2H^4 + SO^4H^2$$

L'acide sulfurique formé s'unit au fur et à mesure à la potasse provenant du permanganate employé et la solution conserve constamment une réaction neutre. On n'a qu'à filtrer, évaporer à sec et épuiser par l'alcool bouillant pour obtenir l'urée à l'état de pureté.

L'auteur a constaté qu'il ne se forme pas de cyanamide dans cette réaction.

Si l'on effectue l'oxydation de la sulfo-urée par le permanganate en solution acide ou par le peroxyde d'hydrogène, on obtient un composé sulfuré, de la formule $(AzH^2)(AzH)C\text{-}S\text{-}S\text{-}C(AzH)(AzH^2)$, dont la description fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

AD. F.

Dérivés benzoylés de l'acétonitrile ; E. de MEYER [*J. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 267-270]. — *Benzoylacétonitrile* $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CAz$. — L'imidobenzoylcyanométhane

$$C^6H^5\text{-}C(AzH)\text{-}CH^2\text{-}CAz,$$

décrit par M. Holtzwart [*Bull.* (3), t. **3**, p. 129], se décompose lorsqu'on l'agite avec de l'acide chlorhydrique étendu, en donnant du benzoylacétonitrile :

$$C^6H^5\text{-}C(AzH)\text{-}CH^2\text{-}CAz + H^2O + HCl = AzH^4Cl + C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CAz.$$

Dibenzoylacétonitrile $(C^6H^5\text{-}CO)^2CH\text{-}CAz$. — On l'obtient par l'action du sodium sur un mélange d'éther, de chlorure de benzoyle et d'acétonitrile, à froid. Il cristallise dans l'alcool bouillant en belles aiguilles soyeuses, fusibles à 156°,5. Il donne avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité renfermant $(C^6H^5\text{-}CO)^2CAg\text{-}CAz$.

Le dibenzoylacétonitrile n'est pas attaqué par les solutions aqueuses ou alcooliques de potasse, même à l'ébullition. L'acide sulfurique étendu de son poids d'eau le décompose au contraire à chaud en acide carbonique, acide benzoïque et acétylbenzène :

$$(C^6H^5\text{-}CO)^2CH\text{-}CAz + 3H^2O = CO^2 + AzH^3 + C^6H^5\text{-}CO^2H + C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Le dérivé argentique, chauffé à 100° avec l'iodure de méthyle, fournit des aiguilles brillantes, fusibles à 214°, dont la composition n'a pas été établie.

AD. F.

Sur la caféidine ; E. SCHMIDT et M. WERNECKE [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 516-544]. — Le meilleur procédé de préparation de la caféidine est le suivant : On chauffe dans un ballon spacieux un mélange de caféine (10 gr.), d'hydrate de ba-

ryte (25 gr.) et d'eau (120 gr.); dès que la caféidine est dissoute, la masse se met à mousser et l'on doit éloigner le feu pendant quelques instants. On recommence ensuite à chauffer et on maintient en ébullition pendant une demi-heure. On ajoute alors 100 ou 150 centimètres cubes d'eau chaude, on filtre pour séparer le carbonate de baryum qui s'est déposé, on précipite par l'acide sulfurique la baryte en dissolution, puis on concentre au bain-marie à consistance sirupeuse; après refroidissement, on triture ce sirop avec de l'acide sulfurique concentré : on obtient immédiatement un magma cristallin, rougeâtre, de sulfate de caféidine. On purifie ce sel par compression et par cristallisation dans l'alcool faible.

La formation de la caféidine aux dépens de la caféine a lieu par le mécanisme suivant : la caféine fixe 1 molécule d'eau et se convertit en acide caféidinecarbonique $C^8H^{12}Az^4O^3$, qui perd ensuite 1 molécule d'acide carbonique pour fournir la caféidine $C^7H^{12}Az^4O$.

La caféidine peut être obtenue à l'état de pureté en épuisant par le chloroforme un mélange de sulfate de caféidine avec un excès de baryte, et en abandonnant à l'évaporation spontanée la solution chloroformique ainsi préparée : elle se présente sous la forme d'une masse blanche, cristalline, fusible vers 94°; elle est très altérable et se décompose plus ou moins rapidement, même à l'état sec, avec formation d'ammoniaque, de méthylamine et de cholestrophane.

Le *sulfate* de caféidine $C^7H^{12}Az^4O.SO^4H^2$ se présente en aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, appartenant au système rhombique.

L'*iodhydrate* $C^7H^{12}Az^4O.HI$ forme des aiguilles blanches, anorthiques, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans le chloroforme.

Le *chlorhydrate* $C^7H^{12}Az^4O.HCl$ cristallise en aiguilles hygroscopiques.

Le *nitrate* $C^7H^{12}Az^4O.AzO^3H$ est en longues aiguilles blanches, hygroscopiques.

Le *chloroplatinate* $(C^7H^{12}Az^4O.HCl)^2PtCl^4,4H^2O$ forme des cristaux rougeâtres, aigus, du système anorthique.

Le chlorure d'or est réduit par les sels de caféidine; il se fait dans cette réaction du chlorhydrate de méthylamine et un composé cristallin, fusible à 161-162°, dont la formule n'a pas été établie.

L'acide nitrique ($d = 1,4$) décompose la caféine à une tempéra-

ture peu élevée, avec formation de cholestrophane, d'ammoniaque, de méthylamine et d'acide carbonique :

$$C^7H^{12}Az^4O + H^2O + O^3 = CO^2 + AzH^3 + AzH^2.CH^3 + C^5H^6Az^2O^3.$$

L'oxydation du sulfate de caféidine, par un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique au bain-marie, fournit de l'ammoniaque, de la méthylamine et, suivant les conditions expérimentales, soit de la cholestrophane, soit les produits d'oxydation de ce composé, de l'acide carbonique et de la diméthyloxamide.

L'oxydation du sulfate de caféidine par le brome en présence de l'eau, au bain-marie, fournit également de la cholestrophane, de l'ammoniaque et de la méthylamine.

L'oxydation par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique fournit encore les mêmes produits, cholestrophane, ammoniaque et méthylamine.

Si l'on chauffe du sulfate de caféidine avec un excès d'eau de baryte et qu'on fasse bouillir le mélange, tant qu'il se dégage des produits alcalins, on peut constater que les produits volatils ainsi engendrés sont formés d'un mélange d'ammoniaque et de méthylamine, dans les rapports de 1 molécule d'ammoniaque pour 3 molécules de méthylamine.

L'acide chlorhydrique fumant décompose à 150-160° la caféidine avec formation d'ammoniaque, de méthylamine, d'acides carbonique et formique et de sarcosine, suivant l'équation :

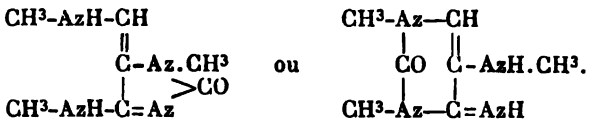
$$C^7H^{16}Az^4O + 5H^2O + 4HCl = AzH^4Cl + 2AzH^3(CH^3)HCl + CO^2 + CH^2O^2 + C^3H^7AzO^2.HCl$$

Méthylcaféidine $C^7H^{11}(CH^3)Az^4O$. — Cette base se produit à l'état d'iodhydrate lorsqu'on abandonne, à la température ordinaire pendant plusieurs jours, une solution chloroformique de caféidine avec un excès d'iodure de méthyle. La base libre cristallise dans le chloroforme en une masse lamelleuse blanche, fusible à 86-88°, très soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme. L'iodure est cristallin. Le *chloroplatinate* $[C^7H^{11}(CH^3)Az^4O.HCl]^2PtCl^4,4H^2O$ est un précipité microcristallin, d'un jaune d'or foncé, qui commence à se décomposer à 105°.

Diméthylcaféidine $C^7H^{10}(CH^3)^2Az^4O$. — On l'obtient à l'état d'iodhydrate en abandonnant pendant plusieurs jours à la température ordinaire un mélange de méthylcaféidine et d'iodure de méthyle en solution chloroformique. Cette base est une masse confusément cristalline, neutre au papier, très soluble dans le chloroforme et dans l'eau.

De l'ensemble des faits qui précèdent, il résulte que la caféidine

ne saurait avoir que l'une ou l'autre des deux formules suivantes (en admettant pour la caféine elle-même la formule de constitution proposée par M. Fischer) :



Les auteurs considèrent la seconde comme la plus vraisemblable.

AD. F.

Sur la substitution dans les hydrocarbures aromatiques; O. SRPEK (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 429-432). — En cherchant à préparer le chlorure de p.-bromobenzyle par l'action du brome sur le chlorure de benzyle, dans l'obscurité et en présence d'un peu d'iode, l'auteur a observé la formation d'un mélange de bromure de p.-bromobenzyle et de chlorure de p.-chlorobenzyle. La chloruration du bromure de benzyle, à basse température, a fourni les mêmes produits.

Au contraire, l'action du chlore ou du brome sur l'o.- et sur le p.-nitrotoluène, même à la lumière solaire directe, à la température ordinaire ne donne lieu à aucune réaction.

L'iode n'attaque pas non plus le toluène à la lumière solaire directe, quand on opère à la température ordinaire. AD. F.

Sur l'o.-dibromobenzène et ses dérivés; F. SCHIFF (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 329-350). — P.-*nitrobromobenzène*. — On l'obtient en versant peu à peu du nitrobenzène dans 6 ou 7 fois son poids d'acide nitrique ($d = 1,53$) refroidi à 0° : par cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient le dérivé parfaitement pur, fusible à 126-127° (80 0/0), tandis qu'il reste dans les eaux-mères de l'o.-dibromobenzène (20 0/0) fusible à 41°.

O.-dibromo-p.nitro-benzène $C^6H^3Br^2AzO^2$. — On l'obtient en chauffant pendant 50 heures à 85-90° en tubes scellés un mélange de p.-nitrobromobenzène, de chlorure ferrique et de brome ; on lave à l'eau le produit de la réaction et on le fait cristalliser dans l'alcool à 90 0/0. Lamelles blanches, fusibles à 58-59°, identiques avec le produit obtenu en 1875 par M. Körner par nitration de l'o.-dibromobenzène.

O.-dibromobenzène $C^6H^4Br^2$. — On réduit le composé précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique et on traite la dibromaniline ainsi obtenue par le nitrite d'éthyle. Liquide huileux,

bouillant à 224°, se prenant à — 5° en une masse cristalline fusible à — 1°.

Dinitro-o.-dibromobenzènes. — On dissout l'o.-dibromo-p.-nitrobenzène dans 10 fois son poids d'acide nitrique concentré ($d = 1,53$), on ajoute 10 parties d'acide sulfurique concentré, et on chauffe au bain-marie pendant douze heures; on précipite ensuite par l'eau et on fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant.

L'α-*dinitrodibromobenzène* se dépose par refroidissement en aiguilles blanches, fusibles à 114-115°, insolubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'éther de pétrole, l'acide acétique froid et l'alcool froid; assez solubles dans l'acide acétique chaud, l'alcool bouillant, l'éther, le sulfure de carbone, le benzène, le chloroforme.

Les eaux-mères acétiques abandonnent par concentration le β-*dinitrodibromobenzène*, en petites aiguilles blanches orthorhombiques, fusibles à 71°, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'α-dinitrodibromobenzène se convertit en *dibromo-o.-phénylène-diamine*

$$C^6H^2Br^2(AzH^2)^2,$$

aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 137° avec décomposition, insolubles dans l'eau bouillante et dans l'éther de pétrole; très solubles dans le sulfure de carbone, le benzène, le toluène chaud, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, l'acétone, l'aniline, l'acétate d'éthyle. En solution chlorhydrique, cette base se colore en rouge par le chlorure ferrique, ainsi que par le dichromate de potassium. Elle donne un sulfate et un oxalate peu solubles; le chlorhydrate est une poudre cristalline rose clair, très soluble dans l'eau.

Traitée en solution alcoolique par une solution acétique de phénanthrène-quinone, cette base fournit des flocons jaunes qui, après cristallisation dans le chloroforme chaud, se présentent en fines aiguilles d'un jaune de soufre, fusible à 286° et ayant la composition d'une *diphénylène-dibromoquinoxaline* $C^{20}H^{10}Br^2Az^2$. Ce dérivé peut être sublimé; il est insoluble dans l'eau, l'acide acétique, l'éther de pétrole, peu soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et le benzène; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violet foncé.

L'α-dinitrodibromobenzène, chauffé à 110-120° avec de l'ammoniaque alcoolique, se convertit en *dibromo-nitro-aniline*

$$C^6H^3Br^2(AzO^2)(AzH^2),$$

aiguilles orangées, fusibles à 204-205°, très peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et le toluène. Traitée en solution alcoolique refroidie à 0° par l'acide nitreux, cette dibromonitroaniline fournit des aiguilles blanches fusibles à 58°, qui, chauffées à 180° avec de l'ammoniaque alcoolique, régénèrent le dibromo-nitroaniline. Cette dibromonitro-aniline peut aussi être préparée par la nitration de l'o.-dibromo-acétyl-aniline. Par suite, elle a pour constitution $C^6H^2Br^2_{(1.2)}AzO^2_{(4)}AzH^2_{(5)}$.

Par suite encore l'α-dibromodinitrobenzène a pour structure $C^6H^2Br^2_{(1.2)}(AzO^2)^2_{(4.5)}$.

L'o.-dibromo-aniline $C^6H^3Br^2_{(1.2)}AzH^2_{(4)}$, traitée en solution sulfurique par le nitrite de potassium, se convertit en *dibromophénol* $C^6H^3Br^2_{(1.2)}(OH)_{(4)}$, aiguilles blanches fusibles à 79-80°, sublimables sans altération, solubles dans l'eau bouillante, extrêmement solubles dans la plupart des dissolvants organiques.

Le β-dinitrodibromobenzène, chauffé à 110-130° avec de l'ammoniaque alcoolique, fournit une *dinitrobromo-aniline*, fusible à 153°, qui a, suivant toute vraisemblance, la constitution

$$C^6H^2Br_{(1)}AzH^2_{(2)}(AzO^2)^2_{(3.6)};$$

ce composé est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le benzène et le toluène. AD. F.

Sur la méta- et la paraéthylisopropylbenzine ; P. VON DER BECKE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3191). — A un mélange de 300 grammes d'éthylbenzine et de 50 grammes de chlorure d'aluminium on ajoute peu à peu 450 grammes de bromure de propyle normal. On laisse reposer pendant 8 jours à la température ordinaire, on lave, on sèche et on soumet le produit à la distillation fractionnée. L'éthylisopropylbenzine est contenue dans les fractions bouillant à 189-195 et 195-201°. On transforme ces corps en dérivés sulfonés, qu'on purifie par cristallisation de leurs sels, et on décompose les sels potassiques en vase clos par l'acide chlorhydrique.

M.-éthylisopropylbenzine. — Liquide incolore, doué d'une odeur agréable, bouillant à 190-192° et ne se solidifiant pas à — 20°. Le dichromate de potassium le transforme en acide isophtalique.

M.-éthylisopropylbenzine-sulfonate de baryum $(C^{11}H^{15}SO^3)^2Ba$. — Aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* cristallise en lamelles volumineuses soyeuses,

de couleur bleue, renfermant 4 molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel de potassium* est très soluble dans l'eau et incristallisable.

Le *sulfochlorure*, préparé par le sel de potassium et le perchlorure de phosphore, constitue une huile jaune.

La *sulfamide* est également liquide, soluble dans l'ammoniaque, l'alcool et l'éther.

P.-éthylisopropylbenzine. — Liquide réfringent bouillant à 197-198°, ne se solidifiant pas à — 20°. Oxydé par l'acide nitrique étendu et bouillant, il se transforme lentement en acide téréphtalique.

P.-éthylisopropylbenzine-sulfonate de magnésium. — Cristallise en tables peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de cuivre* cristallise en petites lamelles soyeuses, solubles dans l'eau, renfermant 4 molécules d'eau de cristallisation.

Le *sel de potassium* est une masse amorphe, très soluble dans l'eau.

Le *sulfochlorure* est un liquide jaune.

La *sulfamide* se solidifie en partie par un séjour prolongé dans un dessiccateur.

La *sulfanilide* cristallise dans l'alcool étendu en petits prismes, fusibles à 92-93°.

Mononitro-p.-éthylisopropylbenzine. — On l'obtient en faisant agir l'acide nitrique fumant sur l'hydrocarbure en dissolution acétique. Le dérivé nitré bout à 265° en se décomposant en partie. Traité par le zinc et l'acide acétique, il se transforme en un dérivé amidé, dont le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles incolores, brunissant à l'air et solubles dans l'eau.

Le *p.-éthylisopropylphénol* s'obtient par l'action de la potasse fondante sur le dérivé sulfoné ; il constitue une huile jaunâtre, bouillant à 228-230°, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Dans l'action du bromure de propyle sur l'éthylbenzine en présence de chlorure d'aluminium, il se forme, à côté des hydrocarbures décrits plus haut, de la benzine, de l'isopropyl- et de la diisopropylbenzine.

L'auteur a préparé également une certaine quantité de p.-éthylpropylbenzine $C^6H^4 < \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \end{matrix}$ pour comparer ses dérivés avec ceux du dérivé isopropylique (Widman, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 14). Cet hydrocarbure bout à 199-200°. Le *sel magnésien* du dérivé

monosulfoné cristallise en petits prismes, solubles dans l'eau, ayant pour formule $(C^{11}H^{15}SO^3)^2Mg+4H^2O$.

Le *sel de potassium*, très soluble dans l'eau, n'a pu être obtenu à l'état de cristaux.

La *sulfamide* cristallise dans l'alcool étendu en lamelles fusibles à 84° ; la *sulfanilide* cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles, fusibles à 97-98°. G. DE B.

Sur les propylxylènes; E. UHLHORN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2349). — L'auteur a préparé synthétiquement quelques propylxylènes pour les comparer avec les produits de la distillation du camphre en présence de chlorure de zinc.

I. *Propyl-o.-xylène* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(C^3H^7)_{(4)}$. — Ce corps a été préparé par l'o.-xylène monobromé et le bromure de propyle d'après la méthode de Fittig. Il bout à 209° et ne se solidifie pas à —20°. Son *dérivé monosulfoné* cristallise en fines aiguilles. Le *sel de baryum* renferme 3,5 H^2O. Le *sel de magnésium* cristallise en lamelles renfermant 5 molécules d'eau, le *sel sodique* est en prismes soyeux renfermant 1 molécule H^2O.

La *propyl-o.-xylène-sulfamide* cristallise en aiguilles fusibles à 123-124° ; la *sulfanilide* fond à 213-214°.

Le *tribromopropyl-o.-xylène* cristallise en longues aiguilles blanches fusibles à 48°. Par oxydation du propyl-o.-xylène, on obtient l'*acide paraxylique* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(CO^2H)_{(4)}$, fusible à 162°.

II. *Propyl-m.-xylène* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(C^3H^7)_{(4)}$. — Ce corps se prépare avec le bromure de propyle et le m.-xylène monobromé. Il bout à 208-208°,5 et ne se solidifie pas à — 20°. Son *dérivé sulfoné* cristallise en aiguilles. Le *sel barytique* cristallise en magnifiques aiguilles renfermant $2H^2O$; le *sel sodique* renferme 4,5 H^2O ; le *sel de magnésium* cristallise en lamelles incolores renfermant $5H^2O$.

La *propyl-m.-xylène-sulfamide* cristallise en aiguilles fusibles à 102°. La *sulfanilide* fond à 180-182°.

Le *trinitropropyl-m.-xylène* forme des aiguilles fusibles à 110°.

Le *tribromopropyl-m.-xylène* cristallise en aiguilles fusibles à 39°.

Par oxydation du propyl-m.-xylène, on obtient l'acide xylique $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(CO^2H)_{(4)}$, fusible à 126°.

III. *Propyl-p.-xylène* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(4)}(C^3H^7{}_{(2)}$. — Ce corps bout à 206-207°, ne se solidifie pas à —20°. L'acide *propyl-p.-*

xylène-sulfonique cristallise en aiguilles. Son *sel barytique* est anhydre et cristallise en tables soyeuses. Le *sel sodique* est très soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles soyeuses, renfermant $1,5H^2O$. La *sulfamide* forme des lamelles fusibles à 124°,5.

La *sulfanilide* est en cristaux rhombiques, fusibles à 215-216°.

Le *trinitropropyl-p.-xylène* cristallise en longues aiguilles fusibles à 85°. Le *dérivé tribromé* fond à 49°.

IV. *Isopropyl-m.-xylène* $C^6H^3CH^3{}_{(1)}CH^3{}_{(3)}CH_{(4)}<^{CH^3}_{CH^3}$. — Ce corps ne peut pas être préparé directement d'après la méthode de Fittig. On part du bromo-isopropylbenzène $C^6H^4(Br)_{(1)}\left(CH<^{CH^3}_{CH^3}\right)_{(4)}$; ce corps est traité ensuite par le bromure de méthyle et le sodium; on obtient ainsi un bromo-isocymène qui, traité par le brome à froid, fournit le corps $C^6H^3.Br_{(3)}.CH^3{}_{(1)}CH(CH^3)^2{}_{(4)}$. Enfin, ce dernier est transformé en isopropyl-m.-xylène par la méthode de Fittig.

L'isopropyl-m.-xylène bout à 194-195°. Son *dérivé sulfoné* cristallise en prismes. Le *sel barytique* très soluble est en aiguilles. Le *sel sodique* cristallise en aiguilles déliées renfermant $4H^2O$. La *sulfamide* fond à 163°, la *sulfanilide* à 207°, le *dérivé bromé* à 261° et le *dérivé trinitré* à 182°. Tous ces corps cristallisent en aiguilles.

Propylxylène normal symétrique. — Ce corps décrit (*D. ch. G.*, t. **8**, p. 1259) bout à 206-210°. Il fournit par oxydation de l'acide mésitylénique. G. DE B.

Sur les laurènes; E. UHLHORN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2346). — L'auteur a étudié les produits de la distillation du camphre avec le chlorure de zinc.

La portion d'hydrocarbures bouillant à 180-195° renferme entre autres produits deux éthylxylènes répondant aux formules $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(C^2H^5)_{(4)}$ et $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(4)}(C^2H^5)_{(2)}$.

Quant à la fraction 185-187°, elle paraît renfermer de l'éthylmétaxylène $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(C^2H^5)_{(4)}$. G. DE B.

Dérivés de l'ortho- et de la paratolubenzylamine; TH. KRÖBER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1026). — L'auteur a préparé l'orthotolubenzylamine $CH^3{}_{(1)}C^6H^4\text{-}CH^2{}_{(2)}.AzH^2$ par réduction du tolunitrile au moyen d'alcool absolu et de sodium.

L'orthotolubenzylamine bout à 195° (199°,5 corr.). Le chlorure de benzoyle la transforme en *dérivé benzoylique*, qui cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles fusibles à 88°.

O.-ditolubenzylsulfo-urée $CS(CH^3.C^6H^4.CH^2.AzH^2)^2$. — On chauffe au bain-marie 20 parties d'o.-tolubenzylamine avec de l'alcool et 16 parties de sulfure de carbone. Au bout de dix heures, la réaction est achevée. On ajoute de l'eau chaude et on abandonne à la cristallisation. Par le refroidissement, on obtient des lamelles douées d'éclat vitreux et fusibles à 186-187°.

Diazobenzine-o.-tolubenzylamine

$$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3.$$

— On ajoute peu à peu 1 molécule de chlorure de diazobenzine à 2 molécules d'orthotolubenzylamine en solution alcoolique étendue ; on filtre, on lave à la ligroïne jusqu'à ce que le précipité ait pris une couleur jaune clair et on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi de longues aiguilles presque incolores, fusibles à 85°, peu solubles dans l'alcool étendu, solubles dans l'éther et dans le chloroforme.

Alcool o.-tolubenzylique $CH^3.C^6H^4.CH^2.OH$. — Ce corps a déjà été préparé par M. Colson (*Bull.*, t. **43**, p. 8). L'auteur l'a obtenu en faisant agir une dissolution de nitrite de potassium sur une dissolution moyennement concentrée de chlorhydrate de tolubenzylamine ; on laisse reposer pendant quelques heures et on achève la réaction en chauffant légèrement au bain-marie. On ajoute de l'acide chlorhydrique, on décante la couche huileuse et on la distille à part au moyen d'un courant de vapeur d'eau ; on épuise par l'éther le liquide distillé et on évapore. L'alcool o.-tolubenzylique se sépare en magnifiques aiguilles fusibles à 31°, solubles dans l'éther, le chloroforme, l'alcool absolu et l'eau bouillante.

Aldéhyde o.-toluique $CH^3.C^6H^4.COH$. — On ajoute petit à petit la quantité théorique de bichromate de potassium à de l'alcool tolubenzylique en suspension dans l'eau contenant la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du bichromate. La réaction a lieu à froid et est achevée au bout de trois à quatre heures. On entraîne l'aldéhyde par un courant de vapeur d'eau et on purifie à l'aide de la combinaison bisulfitique. Le point d'ébullition de la substance est situé à 198-200°.

Acide o.-méthylcinnamique $CH^3.C^6H^4.CH{=}CH\text{-}CO^2H$. — On chauffe à 145-150° pendant cinq heures en vase clos 5 parties d'aldéhyde avec 6 parties d'acétate de sodium et 12 parties d'anhydride acétique ; on verse dans l'eau acidifiée par l'acide sulfurique, on épuise par l'éther et on précipite par addition de lessive de soude étendue ; le sel sodique ainsi obtenu est filtré et

redissous dans l'eau ; par addition d'acide chlorhydrique, l'acide orthométhylcinnamique se dépose en flocons volumineux, qui cristallisent dans la benzine en aiguilles brillantes fusibles à 169°, tandis que l'isomère méta fond à 110-111°.

Dérivés de la p.-tolubenzylamine. — La p.-tolubenzylamine a été préparée comme le dérivé ortho, en partant du p.-tolunitrile, corps blanc fusible à 29°-30 et bouillant à 215°.

L'amine qui a été décrite par Bamberger (*D. ch. G.*, t. [illegible], p. 1710) bout à 195-196°. Par addition de chlorure mercurique à la dissolution aqueuse du chlorhydrate, on obtient des prismes brillants, fusibles à 203°, constitués par le sel de mercure.

Le *picrate* $C^6H^4.CH^3.CH^2AzH^2.C^6H^2(AzO^2)^3OH$ cristallise dans l'eau bouillante en une sorte de mousse, fusible à 194-199° en se décomposant. La paratolubenzylamine donne également des sels bien caractérisés avec le chlorure d'or et l'iodure double de potassium et de cadmium.

Le *dérivé benzoylique* $CH^3C^6H^4CH^2AzHCOC^6H^5$ cristallise en longues aiguilles fusibles à 125°, solubles dans l'éther et insolubles dans l'eau bouillante. On le prépare par l'action du chlorure de benzoyle sur la base en dissolution éthérée.

P.-tolubenzylurée $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\CH^2.AzH.CO.AzH^2\end{matrix}$. — On fait agir le cyanate de potassium sur le chlorhydrate de p.-tolubenzylamine et on purifie le produit de la réaction par un traitement à l'eau et une cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi de petites lamelles brillantes, fusibles à 166°.

P.-ditolubenzylsulfo-urée $(CH^3.C^6H^4.CH^2AzH)^2CS$. — Ce corps se prépare comme le dérivé correspondant de l'ortho-série ; il cristallise dans l'alcool en lamelles incolores fusibles à 124-125°, se décomposant lentement à l'air avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Diazobenzine-p.-tolubenzylamine

$$CH^3.C^6H^4.CH^2.AzH-Az=Az-C^6H^5.$$

— Ce corps cristallise en lamelles se colorant légèrement en jaune à la lumière, fusibles à 60-61°, solubles dans la ligroïne, l'alcool et l'éther.

P.-tolubenzylacétamide $CH^3.C^6H^4.CH^2.AzH.CO.CH^3$. — On fait agir le chlorure d'acétyle sur une dissolution éthérée refroidie de p.-tolubenzylamine ; on filtre, on évapore le liquide filtré et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool. Ce corps cristallise en agrégations arborescentes incolores, fusibles à 106°,5.

Acide p.-méthylcinnamique $CH^3.C^6H^4.CH=CH.CO^2H$. — L'oxydation de l'aldéhyde paratoluique s'effectue beaucoup plus facilement que pour le dérivé de l'ortho-série. On purifie l'acide obtenu en le transformant en sel de calcium ; on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser dans la benzine.

L'acide paraméthylcinnamique cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans les dissolvants usuels, fusibles à 197°.

Acide hydro-p.-méthylcinnamique $CH^3.C^6H^4-CH^2.CH^2.CO^2H$. — On réduit par l'amalgame de sodium une dissolution de l'acide précédent dans l'alcool étendu. Au bout de dix heures, on décante et on précipite l'acide par l'acide chlorhydrique ; on filtre et on fait cristalliser dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des lamelles brillantes, fusibles à 120°.

Dibromure de l'acide p.-méthylcinnamique

$$CH^3-C^6H^4-CHBr-CHBr-CO^2H.$$

— On ajoute la quantité calculée de brome à une dissolution d'acide dans le sulfure de carbone. On évapore le dissolvant et on fait cristalliser le résidu dans la ligroïne. On obtient ainsi des agrégations d'aiguilles microscopiques, fusibles à 183°.

L'acide paraméthylcinnamique est attaqué par l'acide nitrique monohydraté. Il se forme un mélange de divers corps nitrés, qui n'ont pas été isolés à l'état pur. G. DE B.

Sur l'acide oxanilique ; OSSIAN ASCHAN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1820). — L'acide oxanilique $C^6H^5AzH.CO.CO^2H$, découvert par Laurent et Gerhardt, se prépare le mieux de la manière suivante :

On chauffe au bain d'huile 20 grammes d'aniline avec 25 grammes d'acide oxalique anhydre. On maintient pendant une heure la température à 130-140°. Après refroidissement, on pulvérise la masse et on la dissout en l'ajoutant à 300-400 centimètres cubes d'eau bouillante. On filtre ; par le refroidissement, il se sépare des lamelles volumineuses, jaunâtres, du sel d'aniline de l'acide oxanilique. 20 grammes d'aniline fournissent ainsi 24 grammes de ce sel.

Pour isoler l'acide, on ajoute à 500 centimètres cubes d'acide sulfurique à 7 0/0, 50 grammes du sel d'aniline ; on laisse refroidir et on épuise par 200 centimètres cubes d'éther ; on décante et on évapore. Le résidu de l'évaporation est purifié par cristallisation dans une petite quantité d'eau bouillante en présence de noir animal. 100 grammes d'aniline fournissent ainsi 73 grammes d'acide oxanilique parfaitement pur.

Sels de l'acide oxanilique. — Les sels de l'acide oxanilique sont très stables et peu solubles. Si, à une dissolution au 1/20e d'acide oxanilique, on ajoute, par exemple, du nitrate de potassium, il se dépose par le refroidissement des prismes aplatis, ayant pour formule $C^{16}H^{13}Az^2O^6K + H^2O$, et constitués par le *sel acide de potassium.*

Le *sel sodique* $C^{16}H^{13}Az^2O^6Na + 3H^2O$ se prépare d'une manière analogue et cristallise en lamelles peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'ammonium* $C^{16}H^{13}Az^2O^6(AzH^4)$, obtenu par le chlorure d'ammonium, cristallise en prismes transparents.

Chlorure oxanilique $C^6H^5.AzH.CO.CO.Cl$. — On prépare ce corps en chauffant pendant deux minutes au bain-marie 15 grammes d'acide oxanilique avec 19 grammes de perchlorure de phosphore; le produit de la réaction est additionné, en chauffant, d'une quantité de ligroïne suffisante pour tout dissoudre ; on filtre à chaud et on expose le liquide sur de la chaux vive dans un dessiccateur. Par le refroidissement, le chlorure oxanilique cristallise en lamelles. On filtre, on lave à l'éther de pétrole et on sèche à l'abri de l'humidité, qui décompose rapidement le produit.

Le chlorure oxanilique forme des lamelles à éclat vitreux, fusibles à 82°,50 et se décomposant à une température plus élevée. L'aniline le transforme en oxanilide ; l'ammoniaque alcoolique fournit la phényloxamide, fusible à 223-224°.

L'eau en excès le transforme en acide oxanilique ; une petite quantité d'eau donne lieu à une réaction énergique accompagnée d'un dégagement gazeux et formation d'oxanilide

$$C^6H^5\text{-}AzH.CO\text{-}COCl + H^2O = 2HCl + CO + CO^2 + (C^6H^5AzH)^2C^2O^2.$$

L'acide oxanilique, soumis à la distillation sèche, fournit du carbanile avec dégagement d'acide chlorhydrique et d'oxyde de carbone

$$C^6H^5\text{-}AzH.CO.COCl = HCl + CO + C^6H^5.Az{=}CO.$$

Cette réaction constitue même un procédé de préparation avantageux du carbanile. Dans ce but, il n'est pas nécessaire d'isoler le chlorure. On opère de la manière suivante :

On chauffe d'abord au bain-marie 20 grammes d'acide oxanilique anhydre avec 27 grammes de perchlorure de phosphore ; on distille ensuite à feu nu et on sépare le carbanile de l'oxychlorure de phosphore par distillation fractionnée.

On obtient ainsi 10-12 grammes de carbanile, ce qui correspond à un rendement de 75 0/0. G. DE B.

Substitution du groupe amidogène par le sulfocyanogène ; L. GATTERMANN et **W. HAUSSKNECHT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 738). — On réalise cette substitution à l'aide des dérivés diazoïques et du sulfocyanure cuivreux. Voici comment il convient d'opérer pour transformer, par exemple, l'aniline en sulfocyanure de phényle :

On dissout 31 grammes d'aniline (1/3 de mol.) dans un mélange de 100 grammes d'acide sulfurique concentré et de 200 grammes d'eau ; on ajoute avec précaution une dissolution de 23 grammes de nitrite de sodium en refroidissant avec soin. La liqueur diazoïque est additionnée de 35 grammes de sulfocyanure de potassium dans une petite quantité d'eau. D'autre part, on dissout 80 grammes de sulfate de cuivre et 150 grammes de sulfate de fer dans l'eau, et on ajoute au liquide 35 grammes de sulfocyanure de potassium ; on filtre, on lave, et on ajoute la pâte de sulfocyanure cuivreux ainsi obtenu à la liqueur diazoïque. On agite pendant trois heures ; il se dégage abondamment de l'azote ; finalement on entraîne le sulfocyanure de phényle qui a pris naissance par un courant de vapeur d'eau. Le rendement est très satisfaisant. Les auteurs ont préparé, d'après cette méthode, de nombreux sulfocyanures aromatiques.

D'après une méthode analogue, on est arrivé à remplacer l'amidogène par le radical cyanique et à obtenir ainsi les isocyanates. Le rendement laisse toutefois beaucoup à désirer. G. DE B.

Sur l'acide aniline-trisulfonique ; C.-L. JACKSON et **G.-T. HARTSHORN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2143). — Par un examen analytique approfondi, les auteurs ont trouvé que le corps décrit par eux comme acide aniline-trisulfonique $C^6H^2.AzH^2(SO^3H)^3$ est de l'acide sulfanilique $C^6H^4(SO^3H)(AzH^2)$ (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2032). G. DE B.

Sur une xylylhydrazine ; A. KLAUBER (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 282-287). — L'*α-m.-xylylhydrazine*

$$C^6H^3(CH^3)^2_{(1.2)}(AzH\text{-}AzH^2)_{(4)}$$

s'obtient par la réduction du chlorure du diazoxylène correspondant. A cet effet, on traite par le nitrite de sodium (25 gr.) une solution de chlorhydrate d'α-m.-xylidine (50 gr.) dans l'acide chlorhydrique (200 gr. H^2O + 40 gr. HCl) ; on agite ensuite le mélange avec 250 grammes de sulfite neutre de sodium : la liqueur,

d'abord rouge, passe peu à peu au jaune clair et laisse bientôt déposer du *xylylhydrazine-sulfonate de sodium*

$$C^8H^9Az^2H^2SO^3Na + 0,5H^2O,$$

en lamelles incolores, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, qui se décomposent vers 250°. La préparation de ce sel donne des rendements de 88 0/0 de la théorie.

On n'a plus qu'à décomposer ce sel de sodium par l'acide chlorhydrique, ou mieux par une lessive alcaline à chaud, pour obtenir l'*hydrazine* sous la forme de fines aiguilles, légèrement jaunâtres, fusibles à 85°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps se décompose par la distillation avec perte d'ammoniaque. AD. F.

Combinaisons de la phtalimide avec les phénols (note préliminaire); **O. OSTERSETZER** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 424-429). — La phtalimide forme avec les phénols des combinaisons analogues aux phtaléines. On obtient un dérivé ayant pour formule $C^{20}H^{13}AzO^7S$ en chauffant au bain-marie un mélange intime de phtalimide (1 mol.) et de résorcine (2 mol.) avec son poids d'acide sulfurique; lorsque la masse est devenue homogène et parfaitement fluide, on laisse refroidir, et on broie le produit sous l'eau. La partie insoluble dans ce liquide se dissout dans l'alcool. La solution alcoolique fournit par concentration de la phtalimide inaltérée; les eaux-mères évaporées donnent, par cristallisation dans l'acide acétique bouillant, une poudre jaune clair, microcristalline, ayant la composition ci-dessus. Ce corps est insoluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme, l'éther; soluble dans les alcools méthylique et éthylique; soluble dans les alcalis caustiques ou carbonatés avec une coloration rouge foncé et une fluorescence verte.

Le *sel de sodium* $C^{20}H^{12}AzO^7SNa + 7H^2O$ est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et teint les fibres animales en gris bleuâtre; il donne avec les sels des métaux lourds des précipités insolubles.

Le *dérivé acétylé* $C^{20}H^{11}AzSO^7(C^2H^3O)^2$ est une poudre cristalline d'un jaune verdâtre, soluble à chaud dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique; soluble dans les alcalis avec coloration rougeâtre et fluorescence verte. AD. F.

Recherches sur la constitution du carbonyl-o.-amidophénol; **O. GRESSLY** et **M. NENCKI** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**. p. 253-260). — On sait que le carbonyl-o.-amidophénol, appelé aussi oxycarbamidophénol et oxyméthénylamidophénol, est

écrit par certains auteurs $C^6H^4<^{Az}_{O}>C.OH$ et par les autres $C^6H^4<^{AzH}_{O}>CO$; on peut présenter autant d'arguments en faveur de l'une des formules qu'en faveur de l'autre, et il paraît à peu près impossible de trancher la question en se basant sur des raisons purement chimiques. Les auteurs ont songé à résoudre la difficulté en s'adressant à la physiologie : on sait que les substances aromatiques qui renferment un carbonyle traversent l'organisme sans altération et s'éliminent soit à l'état de liberté, soit à l'état de combinaison avec le glycocolle ; les homologues du benzène, les alcools, les aldéhydes et les acides aromatiques perdent par oxydation leur chaîne latérale et sont éliminés à l'état d'acides ; les composés hydroxylés qui ne contiennent pas de carbonyle, les phénols, sont également éliminés sans altération, à l'état d'éthers sulfuriques acides ou de combinaisons glycuroniques. Au contraire, les composés qui ne contiennent ni carboxyle, ni hydroxyle phénolique subissent une oxydation dans le noyau, par substitution d'un oxhydrile à un atome d'hydrogène, et sont convertis en phénols qui s'éliminent ensuite à l'état d'éthers sulfuriques acides ou de combinaisons glycuroniques : l'indol donne de l'indoxyle ; le benzène, du phénol ; le camphre, du camphénol.

On pouvait donc supposer que si le carbonylamidophénol a pour formule $C^6H^4<^{Az}_{O}>C(OH)$, il ne serait pas oxydé dans l'organisme, puisqu'il renferme déjà un oxhydrile ; tandis que s'il a pour constitution $C^6H^4<^{AzH}_{O}>CO$, il serait oxydé dans le noyau aromatique et converti en un composé $C^6H^3(OH)<^{AzH}_{O}>CO$ (1).

L'expérience démontre que c'est ce second phénomène qui se produit.

Les auteurs ont opéré sur des lapins et sur un chien. Après avoir

(1) Nous avons reproduit intégralement le raisonnement des auteurs, bien qu'il soit loin d'être rigoureux. D'une part, en effet, un oxhydrile dans la chaîne latérale n'est pas comparable à un oxhydrile phénolique, et même avec la formule $C^6H^4<^{Az}_{O}>C.OH$, l'oxydation dans le noyau paraît probable *a priori*. D'autre part, un oxhydrile phénolique n'empêche pas la formation dans l'organisme d'un deuxième oxhydrile phénolique ; on sait par M. Nencki lui-même que le benzène passe partiellement à l'état de pyrocatéchine, et par M. Brieger que le phénol est partiellement transformé en hydroquinone et en pyrocatéchine : nous voyons là un second argument en faveur de la probabilité *a priori* de l'oxydation du carbonylamidophénol dans l'organisme. AD. F.

fait absorber à ces animaux 6 grammes de carbonylamidophénol (un chien de poids moyen en supporte par jour 2 à 3 gr. par doses fractionnées; un lapin, $0^{gr},2$ à $0^{gr},3$), on concentre les urines à consistance de sirop, on ajoute au résidu 10 0/0 d'acide chlorhydrique (réel), et on fait bouillir pendant une heure dans un appareil à reflux pour saponifier les éthers sulfuriques acides et les dérivés glycuroniques. On laisse ensuite refroidir et on épuise par l'éther, d'abord en liqueur acide, puis en liqueur alcaline: les deux liqueurs éthérées abandonnent par évaporation une seule et même substance, le *carbonyl-o.-oxyamidophénol* $C^7H^5AzO^3$, substance à laquelle les auteurs attribuent la constitution $C^6H^3(OH)<^{AzH}_{O}>CO$.

Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, ce corps se présente en petits prismes microscopiques, très solubles dans l'alcool et dans les alcalis, peu solubles dans l'éther, insolubles dans les acides étendus, solubles sans altération dans l'acide sulfurique concentré. Il brunit à 250° et se décompose à 265°. Traité en solution aqueuse ou alcoolique par le chlorure de chaux, il donne une belle coloration rouge; avec le réactif de Millon, il donne une coloration rouge pourpre, qui fait bientôt place à un précipité rouge. Les deux réactions sont très sensibles et peuvent être reproduites avec l'urine. Le chlorure ferrique donne une coloration verdâtre, qui passe bientôt au brun sale et fait place à un précipité brun. Ces réactions colorées n'ont pas lieu en présence des acides minéraux.

Les auteurs ajoutent que ce composé est éliminé pour la majeure partie à l'état d'éther sulfurique acide, car son apparition entraîne une très notable augmentation de l'acide sulfurique à l'état d'éther; une certaine quantité se trouve aussi dans l'urine à l'état de dérivé glycuronique, car ce liquide présente, après ébullition avec l'acide chlorhydrique, un pouvoir réducteur très net, bien que peu considérable. AD. F.

Oxydation des acétones par le permanganate de potassium en solution alcaline; C. GLÜCKSMANN (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 246). — L'auteur a constaté que l'on peut obtenir de l'acide phénylglyoxylique en oxydant l'acétophénone par le permanganate de potassium en solution alcaline, à la condition d'ajouter goutte à goutte la solution de permanganate à l'acétone rigoureusement maintenue à 0°, et d'employer l'oxydant en quantité un peu inférieure à celle qu'exigerait l'équation

$$C^8H^8O + 2MnO^4K = 2KOH + 2MnO^2 + C^8H^6O^3.$$

L'oxydation terminée, on neutralise par l'acide sulfurique, on concentre au bain-marie et on épuise par l'éther, qui dissout l'acétone non oxydée ; on acidule alors par l'acide sulfurique et on épuise de nouveau par l'éther : ce liquide dissout un mélange d'acides benzoïque et phénylglyoxylique, que l'on peut séparer l'un de l'autre à l'aide du sulfure de carbone, l'acide benzoïque étant seul soluble dans ce réactif.

Les rendements en acide phénylglyoxylique varient entre 20 et 22 0/0 de la quantité théorique. AD. F.

Sur la benzène-sulfone-o.-amidobenzamide et sur son anhydride ; E. FRANKE [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 271]. — La *benzène-sulfone-o.-amidobenzamide* $C^6H^4<\begin{matrix}COAzH^2\\AzH-SO^2.C^6H^5\end{matrix}$ prend naissance par l'action du chlorure benzène-sulfonique sur l'o.-amidobenzamide ; elle cristallise dans le benzène et dans l'eau bouillante en aiguilles blanches, fusibles à 166°.

Elle forme un *chlorhydrate* $C^{13}H^{12}Az^2O^3S.HCl$, qui cristallise en aiguilles blanches.

L'*anhydride* $C^{13}H^{10}Az^2O^2S$ se produit lorsqu'on chauffe l'amide à 210°, lorsqu'on le traite par l'anhydride phosphorique, ou plus simplement lorsqu'on le dissout dans la soude et qu'on précipite la solution par l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 145-146°. Il fournit un *éther méthylique* $C^{13}H^9Az^2O^2S(CH^3)$ cristallisé en petites aiguilles fusibles à 116°. AD. F.

Sur l'orcéine ; K. ZULKOWSKI et **K. PETERS** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 227-246). — Les auteurs ont repris l'étude de l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'air sur l'orcine. Une dissolution de 50 grammes d'orcine dans 200 centimètres cubes d'eau et 200 centimètres d'ammoniaque ordinaire, abandonnée au contact de l'air à l'abri des poussières, se prend au bout de deux mois en une masse cristalline. On chasse alors la majeure partie de l'ammoniaque en chauffant le produit au bain-marie dans un courant d'air, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, on laisse refroidir et on lave à l'eau jusqu'à élimination complète de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un mélange de trois matières colorantes. Les eaux-mères, concentrées au bain-marie et additionnées de chlorure de sodium, fournissent un deuxième dépôt qu'on peut réunir au premier.

Pour séparer ces trois matières colorantes, on épuise le mélange d'abord par l'éther, qui dissout une *matière jaune;* puis par l'eau, qui dissout les chlorures d'ammonium et de sodium; enfin par l'alcool bouillant, qui dissout l'*orcéine :* le résidu insoluble est constitué par une matière analogue à celle du tournesol.

Orcéine. — Purifié par quelques cristallisations dans l'alcool faible, elle constitue une poudre brune, microcristalline, insoluble dans l'eau à froid et à chaud, dans l'éther, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique. Ces solutions sont rouge carmin et passent au violet par les acides caustiques ou carbonatés. L'acide sulfurique concentré donne une solution bleu violet, qui passe au rouge carmin, par addition d'eau. L'orcéine teint la laine en rouge amarante. Son pouvoir tinctorial est environ 200 fois plus considérable que celui de l'extrait d'orseille. L'orcéine a pour composition $C^{28}H^{24}Az^2O^7$. Sa formation s'expliquerait par l'équation

$$4C^7H^8O^2 + 2AzH^3 + 3O^2 = 7H^2O + C^{28}H^{24}Az^2O^7.$$

Matière colorante jaune. — Purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant, elle forme des prismes microscopiques d'un jaune d'or foncé, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, l'éther, l'alcool : ses solutions sont orangées et passent par les alcalis au violet foncé. L'acide sulfurique donne une solution violet foncé. Cette matière colorante aurait pour formule $C^{21}H^{19}AzO^5$ et prendrait naissance suivant l'équation

$$3C^7H^8O^2 + AzH^3 + 3O = 4H^2O + C^{21}H^{19}AzO^5.$$

Matière analogue au tournesol. — Cette substance est amorphe, insoluble dans les réactifs neutres, soluble en bleu foncé dans les alcalis et dans les carbonates alcalins : ses solutions passent par les acides au rouge pelure d'oignon et laissent déposer lentement un précipité rouge cerise, formé de flocons extrêmement ténus.

L'orcéine peut être obtenue, mélangée avec les deux matières colorantes précédemment décrites, par l'action de l'eau oxygénée sur une solution ammoniacale d'orcine : la préparation est ainsi effectuée en quelques jours. Les proportions à employer sont les suivantes : orcine, 100 grammes; ammoniaque à 22 0/0, 200 grammes; eau oxygénée à 3 0/0, 1,200 grammes. Au moment du mélange, la température s'élève à 60° environ. On effectue le traitement du produit comme précédemment.

La résorcine, traitée comme l'orcine par l'ammoniaque et l'eau oxygénée, fournit une matière colorante insoluble dans l'eau,

l'éther et le chloroforme, soluble dans les alcalis en bleu indigo.

Un mélange de résorcine et d'orcine fournit, dans les mêmes conditions, une matière colorante appelée par les auteurs *résoorcéine*, qui aurait pour formule $C^{26}H^{20}Az^2O^7$ et qui prendrait naissance suivant l'équation

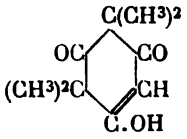
$$2C^7H^8O^2 + 2C^6H^6O^2 + 2AzH^3 + 6H^2O^2 = 13H^2O + C^{26}H^{20}Az^2O^7.$$

Ce corps forme des cristaux microscopiques, solubles dans l'alcool avec coloration rouge fuchsine ; la solution passe au bleu par les alcalis. La solution sulfurique est bleue.

Enfin, on peut obtenir une série de matières colorantes en traitant par l'eau oxygénée et l'ammoniaque des mélanges d'orcine avec la plupart des phénols polyatomiques. AD. F.

Sur la tétraméthylphloroglucine ; A. SPITZER (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 287-291). — L'auteur a précédemment annoncé (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, 104) que l'action de l'iodure de méthyle sur la phloroglucine en présence du sodium fournit de l'hexa- et de la pentaméthylphloroglucine, avec une petite quantité de tétraméthylphloroglucine.

Pour déterminer la constitution de ce dérivé tétraméthylé, il l'a chauffé à 200° avec 20 fois son poids d'acide chlorhydrique à 40 0/0 : il se produit dans cette réaction de l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'acide isobutyrique et de la diisopropylcétone. La formation de ces produits s'explique si l'on adopte pour la tétraméthylphloroglucine la formule de structure :



AD. F.

Nouvelles remarques sur les changements des liaisons dans les phénols (V) ; **J. HERZIG** et **S. ZEISEL** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 291-311). — *Dérivés éthyliques de la résorcine.* — On dissout 100 grammes de résorcine pure dans un litre d'alcool absolu, on ajoute à la solution 204 grammes de potasse et on chauffe dans un appareil à reflux jusqu'à dissolution complète; on laisse alors refroidir jusqu'à ce que le liquide ne soit plus en ébullition, puis on ajoute goutte à goutte 567 grammes d'iodure d'éthyle, et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le produit présente une réaction neutre, c'est-à-dire pendant deux ou

trois heures. On ajoute alors à la masse les mêmes quantités de potasse et d'iodure d'éthyle et on chauffe encore jusqu'à ce que le produit présente une réaction neutre. On chasse l'alcool par distillation, et on traite le résidu par l'eau : ce traitement détermine le dépôt d'une huile brune, qu'on dissout dans l'éther, qu'on lave à la potasse faible et qu'on soumet enfin à la distillation fractionnée dans le vide.

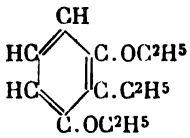
Les premières fractions (135-145° sous 40^{mm}), redistillées à la pression ordinaire, fournissent à 288-232° l'éther diéthylique de la résorcine. Les fractions suivantes donnent : à 146-151° sous 19-20 millimètres, un mélange de deux triéthylrésorcines, et à 160-165° sous 19-20 millimètres, un éther éthylique d'une triéthylrésorcine.

Résorcine diéthylique $C^6H^4(OC^2H^5)^2$. — A l'état de pureté, ce corps se présente en prismes obliques, incolores, transparents, fusibles à 12°,4, et distille à 234°,4-235°,2 (corr.) sous 756 millimètres. Sa solution dans l'acide acétique cristallisable, additionnée d'une goutte de nitrite de potassium, puis d'acide chlorhydrique concentré, prend une belle coloration vert émeraude ; si l'on emploie un léger excès de nitrite alcalin, la coloration est rouge orangé.

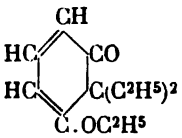
Traitée en solution acétique par le brome jusqu'à coloration jaune persistante, la résorcine diéthylique fournit un mélange de deux *dérivés bromés :* on précipite le mélange par l'eau et on le scinde par la cristallisation fractionnée dans l'alcool bouillant.

Le *dérivé* α $C^6H^2Br^2(OC^2H^5)^2$ forme de longs prismes incolores, fusibles à 100-101°. Le *dérivé* β $C^6H^2Br^2(OC^2H^5)^2$ cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles à 75-77°.

Triéthylrésorcines. — Le mélange des deux triéthylrésorcines n'a pu être scindé en ses deux composants. Les auteurs admettent, par analogie avec les faits qu'ils ont précédemment observés dans leurs recherches sur les dérivés éthyliques de la phloroglucine, que ce mélange renferme les deux composés :



et



Éther éthylique de la triéthylrésorcine. — C'est une huile jaunâtre, soluble dans les acides sulfurique ou chlorhydrique concentrés avec une coloration jaune intense. Le brome ne donne pas de dérivé cristallisé. Les acides chlorhydrique et iodhydrique le dédoublent à chaud, avec formation de *triéthylrésorcine.* Ce com-

posé, purifié par dissolution dans la potasse, précipitation par un acide et cristallisation dans l'éther, puis dans l'alcool, forme des aiguilles blanches, fusibles à 183-185°. L'acide iodhydrique bouillant est sans action sur lui. Il a donc pour formule $C^6H^3(C^2H^5)^3O^2$.

Traitée par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, cette triéthylrésorcine donne un *dérivé mono-acétylé* $C^6H^2(C^2H^5)^3O(OC^2H^3O)$ en beaux cristaux clinorhombiques, fusibles à 63-65°. AD. F.

Nouvelles remarques sur les changements des liaisons dans les phénols (VI); **J. HERZIG** et **S. ZEISEL** (*Mon. f. Ch.* t. **11**, p. 311-323). — *Dérivés éthyliques de la m.-orcine symétrique.* — On fait bouillir un mélange d'alcool, d'orcine (1 mol.), de potasse (6 mol.) et d'iodure d'éthyle (6 mol.), jusqu'à ce que le produit présente une réaction neutre; on ajoute à ce moment des quantités de potasse et d'iodure d'éthyle égales à celles qu'on avait primitivement employées, et on fait bouillir jusqu'à réaction neutre. On chasse l'alcool, on traite le résidu par l'eau : on obtient ainsi une huile qu'on dissout dans l'éther, qu'on lave à la potasse et qu'on soumet à la distillation fractionnée dans le vide.

La fraction bouillant à 144-150° (sous 20^{mm}) est l'*orcine diéthylique* $C^7H^6(OC^2H^5)^2$. A l'état de pureté, ce corps fond à 16-16°,5 et bout à 250°,9-251°,9 sous une pression de 747^{mm},5. Traité en solution acétique par le brome jusqu'à coloration jaune persistante, il donne un *dérivé dibromé* $C^7H^4Br^2(OC^2H^5)^2$, qui cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles blanches, fusibles à 142-144°, à peine solubles dans l'alcool froid et dans l'acide acétique.

La fraction bouillant à 165-170° (sous 20^{mm}) est huileuse et incristallisable; elle paraît formée par un mélange de deux dérivés tétraéthyliques isomériques ayant pour formules $C^7H^4(C^2H^5)^3O(OC^2H^5)$ et $C^7H^4(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$.

La fraction bouillant à 175-180° est l'*éther éthylique d'une triéthylorcine* $C^7H^4(C^2H^5)^3O(OC^2H^5)$. Soumise à l'ébullition pendant une heure avec 10 fois fois son poids d'acide chlorhydrique ($d = 1,1$), elle fournit la *triéthylorcine* $C^7H^4(C^2H^5)^3O(OH)$. Purifié par cristallisation dans l'éther, puis dans l'alcool, ce corps fond à 142-144°; il forme des aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, l'alcool et les alcalis. L'*éther acétique* $C^7H^4(C^2H^5)^3O(OC^2H^3O)$ forme de beaux cristaux clinorhombiques, incolores, fusibles à 71-73°. AD. F.

Nouvelles remarques sur les changements des liaisons dans les phénols (VII); **J. HERZIG** et **S. ZEISEL** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 413-421). — *Dérivés éthylés de la dirésorcine.* — Les auteurs préparent les dérivés éthylés de la dirésorcine, d'après la méthode qu'ils ont suivie dans leurs recherches antérieures, en chauffant au bain-marie un mélange de dirésorcine (1 mol.), de potasse (8 mol.), d'alcool et d'iodure d'éthyle (8 mol.) jusqu'à réaction neutre ; lorsque toute réaction alcaline a disparu, on ajoute à la masse des quantités de potasse et d'iodure d'éthyle égales à celles qu'on a déjà employées, et on chauffe de nouveau jusqu'à réaction neutre. On évapore ensuite l'alcool, on lave le produit à l'eau, on le reprend par l'éther, et on lave la solution éthérée à la potasse étendue.

La solution éthérée, convenablement concentrée et additionnée d'alcool, fournit lorsqu'on l'abandonne à une basse température un dépôt cristallin. Celui-ci, repris par de l'alcool bouillant, se scinde en *tétraéthyldirésorcine* peu soluble et en *pentaéthyldirésorcine* plus soluble.

La *tétraéthyldirésorcine* $C^{12}H^6(OC^2H^5)^4$ forme des cristaux fusibles à 112-114°, assez solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid.

La *pentaéthyldirésorcine* ou *tétraéthyléthyldirésorcine*,

$$C^{12}H^5(C^2H^5)(OC^2H^5)^4,$$

cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles fusibles à 90-92° ; chauffée avec de l'acide iodhydrique, elle perd quatre groupes éthyles et fournit un produit très altérable qui n'a pu être isolé à l'état de pureté. Chauffé avec de l'anhydride acétique, ce produit fournit la *tétracétyléthyldirésorcine*, $C^{12}H^5(C^2H^5)(OC^2H^3O)^4$, en aiguilles blanches, fusibles à 135-138°. AD. F.

Sur les diacyl-orthodiamines; **A. BISTRZYCKI** et **F. ULFFERS** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1876). — On sait qu'en faisant agir les acides organiques forts sur les orthodiamines, on n'obtient pas de corps renfermant le reste de l'acide dans l'amidogène, mais bien des bases anhydridiques : par exemple, l'orthocrésylènediamine, traitée par l'acide acétique cristallisable, fournit l'éthénylcrésylène-amidine :

$$CH^3C^6H^3\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + CH^3CO.OH = CH^3.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}AzH\\Az\end{matrix}\right\rangle C.CH^3 + 2H^2O.$$

Les auteurs ont trouvé qu'on peut obtenir les diacylamines en traitant les orthodiamines par les anhydrides acides.

Il convient d'opérer avec un excès d'anhydride qu'on fait simplement bouillir avec la diamine; dans le cas où l'anhydride est solide, on l'emploie en dissolution benzénique. On a préparé par cette méthode les composés suivants :

Diacétylorthophénylènediamine $C^6H^4(AzH.CO.CH^3)^2$. — Cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles soyeuses, fusibles à 185-186°, solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone et l'acide acétique, très peu solubles dans l'éther, la benzine et la ligroïne.

Dibenzoylorthophénylènediamine. — Petits prismes fusibles à 300° en se décomposant, peu solubles dans les dissolvants usuels, solubles dans le benzoate d'éthyle bouillant.

Diacétylorthocrésylènediamine $CH^3{}_{(1)}C^6H^3\left\langle\begin{matrix}AzHCOCH^3{}_{(3)}\\AzHCOCH^3{}_{(4)}\end{matrix}\right.$. — Cette substance cristallise dans l'eau en prismes déliés, fusibles à 210°, peu solubles dans les dissolvants usuels, solubles dans le benzoate d'éthyle bouillant.

Dipropionylorthocrésylènediamine

$$CH^3{}_{(1)}.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}AzH.CO.CH^2.CH^3{}_{(3)}\\AzH.CO.CH^2.CH^3{}_{(4)}\end{matrix}\right..$$

Longues aiguilles aplaties, fusibles à 133°, peu solubles dans l'éther, presque insolubles dans la ligroïne. Soumis à la distillation sous 84 millimètres de mercure, il se décompose en partie en se transformant en *propénylcrésylènamidine*

$$CH^3.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}AzH\\Az\end{matrix}\right\rangle C-C^2H^5.$$

Ce dernier corps cristallise en ramifications d'aiguilles fusibles à 166°, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans la ligroïne et solubles à froid dans les dissolvants usuels.

Dicinnamylorthocrésylènediamine $CH^3.C^6H^3(AzH.CO.C^8H^7)^2$. — Ce corps cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles groupées concentriquement, fusibles à 205-206°, peu solubles dans l'eau, l'éther et la ligroïne, solubles dans les autres dissolvants usuels.

Dipropionylorthonaphtylènediamine $C^{10}H^6(AzH.CO.C^2H^5)^2$. — Ce corps cristallise dans l'alcool en prismes déliés, fusibles à 191-192°, solubles dans les dissolvants usuels, la ligroïne et l'éther exceptés. G. de B.

Sur quelques dérivés uréiques des acides amidocinnamiques; F. W. ROTHSCHILD (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3341). — *Acide o.-uramidocinnamique*

$$AzH^2.CO.AzH.C^6H^4.CH=CH-CO^2H.$$

— On ajoute une dissolution aqueuse de cyanate de potassium à une dissolution aqueuse concentrée du chlorhydrate d'acide o.-amidocinnamique; on filtre et on fait cristalliser le résidu insoluble dans une petite quantité d'eau bouillante. On obtient ainsi des aiguilles à réaction acide, solubles dans l'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique.

Sulfocyanate d'acide o.-amidocinnamique

$$CAzSH.AzH^2.C^6H^4.CH=CH.CO^2H.$$

— On ajoute du sulfocyanate de potassium à une dissolution de chlorhydrate d'acide o.-amidocinnamique; il se dépose des cristaux prismatiques du sulfocyanate, qu'on lave à l'eau pour enlever le chlorure de potassium. Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé pendant dix-huit heures à 110-120°, il se transforme en *acide o.-thio-uramidocinnamique*

$$AzH^2.CS.AzH.C^6H^4.CH=CH.CO^2H,$$

corps blanc fusible à 236-239°, doué d'une saveur amère.

Acide o.-allylthio-uramidocinnamique

$$C^3H^5.AzH.CS.AzH.C^6H^4.CH=CH.CO^2H.$$

— On chauffe pendant une heure et demie à 100° de l'acide ortho-amidocinnamique avec un excès d'allylsénévol. On lave à l'alcool le produit de la réaction, et on fait bouillir dans l'acide acétique étendu. On obtient ainsi des aiguilles blanches, fusibles à 204-208°, sans saveur, solubles dans l'alcool et dans les alcalis.

Acide o.-phénylthio-uramidocinnamique

$$C^6H^5.AzH.CS.AzH.C^6H^4.CH=CH.CO^2H.$$

— Ce corps se prépare comme le précédent, en remplaçant l'allylsénévol par le phénylsénévol. Il fond à 235-237°.

Acide o.-carbostyryldithiocarbamique

$$SH.CS.AzH.C^6H^4.CH=CH.CO^2H.$$

— On chauffe pendant vingt-quatre heures à 100° de l'acide ortho-amidocinnamique avec du sulfure de carbone en excès, on lave le produit de la réaction avec de la ligroïne et on fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des prismes microscopiques, fusibles à 185-187°.

Sulfocyanate d'acide m.-amidocinnamique

$$SAzCH.AzH^2.C^6H^4.CH=CH.CO^2H.$$

— On obtient ce corps par l'union de ses composants en solution aqueuse; on évapore au bain-marie et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Ce corps fond à 148-149°, est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et l'ammoniaque.

Sulfocyanate d'acide p.-amidocinnamique

$$SAzCH.AzH^2.C^6H^4.CH{=}CH.COOH.$$

— Ce corps se prépare par double décomposition entre le chlorhydrate d'acide p.-amidocinnamique et le sulfocyanure de potassium. Cette substance fond à 272° et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool.

En évaporant au bain-marie une dissolution aqueuse de ce sulfocyanate et en maintenant la température à 100° pendant quelques heures, on obtient l'*acide thio-uramidique* correspondant. Ce dernier est infusible à 273° et insoluble dans l'eau bouillante.

G. DE B.

Sur les acides ortho- et métacrésotique; R. NIETZKI et **F. RUPPERT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3476. — *Acide amido-o.-crésotique* $C^6H^2(AzH^2)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(OH)_{(4)}(CO^2H)_{(5)}$. — En faisant agir le chlorure de diazobenzine sur une dissolution alcaline d'acide o.-crésotique, on obtient un dérivé azoïque qui, réduit par le chlorure stanneux, se scinde en anilide et en acide amido-o.-crésotique. En ajoutant au liquide réduit de l'acide chlorhydrique concentré, il se précipite le chlorhydrate de l'acide amidé sous forme d'aiguilles incolores, brillantes, solubles dans l'eau. On le redissout dans le carbonate de sodium et on sature le liquide alcalin par l'acide acétique. Il se sépare alors des lamelles incolores très peu solubles dans les dissolvants usuels, fusibles au-dessus de 300°, en se décomposant, constituées par l'acide amido-orthocrésotique.

L'acide amido-orthocrésotique, distillé avec de la chaux, fournit du p.-amido-o.-crésylol.

Acide acétylamido-o.-crésotique

$$C^6H^2(AzHCOCH^3)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(OH)_{(4)}(CO^2H)_{(5)}.$$

— L'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, transforme l'acide en un *dérivé diacétylique* très soluble qui, chauffé avec de la potasse, caustique étendue perd un groupe acétyle et fournit un dérivé mono-acétylique, qui cristallise dans l'eau en petites aiguilles incolores, fusibles à 275°.

Acétylamidonitrocrésylol

$$C^6H^2(AzHCOCH^3)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(OH)_{(4)}(AzO^2)_{(5)}.$$

— On dissout le dérivé acétylé, décrit ci-dessus, dans de l'acide acétique, et on ajoute avec précaution de l'acide nitrique fumant; on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles jaunes fusibles à 217°. Par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, ce corps est saponifié et fournit l'*amidonitrocrésylol*, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles d'un rouge brun, fusibles à 118°. Ce corps forme avec les alcalis de beaux sels rouges bien cristallisés. L'anhydride acétique et l'acétate de sodium le transforment en un *dérivé diacétylique*, incolore, fusible à 146°.

L'amidonitrocrésylol est transformé par l'acide nitreux en un *corps diazoïque* cristallisant en aiguilles jaunes, stables à 70-80°, que la potasse étendue bouillante transforme en *nitro-o.-crésylol* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(2)}(AzO^2)_{(3)}$; fusible à 69,5°.

Acide amido-m.-crésotique

$$C^6H^2(AzH^2)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(OH)_{(4)}(CO^2H)_{(5)}.$$

— On prépare ce corps en partant d'acide m.-crésotique et en opérant comme pour le dérivé de l'ortho- série. Il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 265°, et possédant les propriétés de son isomère. Distillé avec la chaux, il se transforme en p.-amido-m.-crésylol.

En traitant l'acide acétylamidométacrésotique par l'acide nitrique, on obtient, par élimination du groupe carboxyle, de l'*acétylamidodinitro-m.-crésylol* ayant probablement pour formule de structure $C^6H^2(AzH^2)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(AzO^2)_{(3)}(OH)_{(4)}(AzO^2)_{(5)}$. Ce corps forme des cristaux jaunes, volumineux, fusibles à 225°. Il est doué de propriétés nettement acides, et fournit un *sel de potassium* qui cristallise en belles aiguilles rouges. L'acide sulfurique étendu élimine l'acétyle et on obtient de l'*amidodinitrocrésylol*, qui cristallise dans l'alcool en magnifiques aiguilles d'un rouge rubis fusibles à 160°.

L'amidodinitrocrésylol est doué à la fois de propriétés acides et basiques; il forme avec les acides des sels incolores; les sels alcalins sont très solubles et sont décomposés par un excès d'alcali avec dégagement d'ammoniaque.

Avec l'acide nitreux, on obtient un *corps diazoïque* très explosif, qui cristallise en lamelles jaunes. Par ébullition avec l'alcool

additionné d'une petite quantité d'alcali, le groupe amidogène est éliminé, et on obtient un *dinitro-m.-crésylol*, qui cristallise en aiguilles d'un rouge foncé, fusibles à 99°.

Ce dérivé dinitré fournit par réduction un *dérivé diamidé* dont le chlorhydrate est en cristaux bien déterminés, et ne fournit pas d'azine par l'action des orthodicétones.

Le dinitro-m.-crésylol, transformé en sel d'argent et traité par l'iodure d'éthyle, donne un *éther éthylique*

$$C^6H^2(AzO^2)^2.CH^3.OC^2H^5,$$

liquide à la température ordinaire, qui se solidifie dans un mélange réfrigérant en lamelles d'un brun jaunâtre, fusibles à 22°.

G. DE B.

Sur quelques dérivés de la diphénylamine ; O. ERNST (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3423). — *Amidochlorodiphénylamine* $C^6H^5\text{-}AzH_{(1)}\text{-}C^6H^3.AzH^2_{(2)}.Cl_{(5)}$. — On ajoute petit à petit la nitrochlorodiphénylamine (obtenue par l'action de la m.-p.-dinitrochlorobenzine sur l'aniline), à une dissolution aqueuse-alcoolique de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique. On évapore l'alcool et on additionne la liqueur d'acide chlorhydrique concentré ; il se précipite un chlorostannate qu'on reprend par l'alcool ; on élimine l'étain par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre, on concentre et on ajoute en refroidissant de l'ammoniaque en excès et de l'eau. Le précipité est purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool à 70 0/0. On obtient ainsi des aiguilles incolores, fusibles à 99°, solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Ce corps est doué de propriétés basiques.

Le *picrate* $C^{12}H^{11}AzCl.C^6H^3Az^3O^7$ cristallise en lamelles d'un brun rougeâtre.

Acétylamidochlorodiphénylamine

$$C^6H^5.AzH.C^6H^3.AzH.C^2H^3O.Cl.$$

On fait agir la quantité calculée d'anhydride acétique sur l'amidochlorodiphénylamine en ayant soin de ne pas dépasser la température de 100°. On fait cristalliser le produit de la réaction dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles soyeuses, fusibles à 150°, solubles dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, la benzine et l'acide acétique.

Phényléthénylchloro-o.-phénylènediamine $ClC^6H^3\left\langle\begin{matrix}Az\text{-}C^6H^5\\ \\ Az\end{matrix}\right\rangle C^2H^3$. —

On fait bouillir pendant quelques instants l'amidochlorodiphénylamine avec un excès d'anhydride acétique ; on précipite par l'eau, on reprend par l'alcool, et on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur alcoolique ; par addition d'eau, la base se sépare en petites aiguilles incolores, fusibles vers 96°, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Le *picrate* constitue des aiguilles jaunes, aplaties, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Le *chloroplatinate* $2C^{14}H^{11}Az^{2}Cl.2HClPtCl^{4}$ cristallise dans l'alcool en longues aiguilles brunâtres.

Phénylazimidochlorobenzine $ClC^{6}H^{3}\begin{cases}Az\text{-}C^{6}H^{5}\\ \diagdown Az\\ \diagup Az\end{cases}$. — On ajoute du nitrite de sodium à une dissolution alcoolique d'amidochlorodiphénylamine acidifiée par l'acide sulfurique ; par addition d'eau on obtient des aiguilles rougeâtres d'azimide, que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool en présence de noir animal. On obtient en définitive de magnifiques aiguilles soyeuses, fusibles à 128°.

Matières colorantes dérivées de l'o.-amidochlorodiphénylamine. —1° Les dissolutions acides de cette substance, surtout la solution acétique, se colorent rapidement à l'air en violet ou bleu ; si à une dissolution acétique de l'amine on ajoute à chaud une grande quantité de chlorure ferrique, le liquide se colore en rouge-violet et il se dépose des aiguilles enchevêtrées d'un bleu violet par transparence et douée de reflets métalliques. Ce corps constitue le *chlorhydrate* de la matière colorante, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Par addition d'ammoniaque à la dissolution alcoolique, on obtient un précipité cristallin d'un rouge brun, constitué par la *base* de la matière colorante. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme et dans la benzine. L'acide sulfurique le dissout en donnant une liqueur violette, qui ne change pas de couleur par addition d'eau. Le *sulfate* cristallise en lamelles d'un vert jaunâtre douées d'éclat métallique. Le *picrate*, obtenu en mélangeant des dissolutions alcooliques des composants, cristallise en magnifiques aiguilles d'un vert foncé.

2° En chauffant pendant une heure à 220° en vase clos de l'orthoamidochlorodiphénylamine avec du chlorhydrate d'aniline et de l'aniline, on obtient une masse d'un bleu foncé, qui se dissout dans l'alcool en bleu avec une magnifique fluorescence d'un rouge cuivre. La matière colorante paraît appartenir à la classe des fluorindines.

Dinitrophénylamidocrésylamine

$$C^6H^3\text{-}AzO^2_{(4)}.AzO^2_{(2)}.AzH_{(1)}.C^6H^3\begin{cases}AzH^2_{(2)}\\CH^3_{(2)}\end{cases}.$$

On obtient cette substance en faisant agir l'o.-p.-dinitrochlorobenzine sur l'ortho-crésylène-diamine $C^6H^3.CH^3_{(1)}.AzH^2_{(3)}.AzH^2_{(4)}$ en dissolution alcoolique et en présence d'acétate de sodium ; on chauffe pendant quelques heures, on laisse refroidir, on lave le dépôt à l'alcool et à l'eau, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de magnifiques aiguilles d'un jaune brun, fusibles à 147°, solubles dans les acides en jaune, insolubles dans l'eau, solubles dans la benzine et dans le chloroforme.

Dinitrophénylazimidotoluène $CH^3.C^6H^3\begin{cases}Az\text{-}C^6H^3(AzO^2)^2\\Az\\Az\end{cases}$. — On ajoute du nitrite de sodium à une dissolution du corps précédent dans l'acide sulfurique étendu et on purifie le corps formé par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de petites aiguilles soyeuses jaunâtres, fusibles à 186°, presque insolubles dans l'éther, solubles dans la benzine, le chloroforme et l'acide acétique.

Dinitrophényl-β-naphtylamine $C^{10}H^7.AzH_{(1)}.C^6H^3.AzO^2_{(2)}AzO^2_{(4)}$. — On fait agir une dissolution alcoolique bouillante d'o.-p.-dinitrochlorobenzine sur de la β-naphtylamine en présence d'acétate de sodium cristallisé. On laisse refroidir et on fait cristalliser le dépôt dans l'alcool bouillant. Ce corps est rouge-brique et fond à 179°.

Dinitrophényl-β-naphtol $C^{10}H^7.O_{(1)}.C^6H^3.AzO^2_{(2)}.AzO^2_{(4)}$. — On fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant à reflux du β-naphtol, de l'o.p.-dinitrochlorobenzène et de l'acétate sodique. Par le refroidissement de la liqueur on obtient une huile jaune, qui se solidifie par le refroidissement. On la purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce corps cristallise en aiguilles d'un jaune clair, fusible à 95°. G. DE B.

Sur la phényl- et la p.-crésyl-o.-benzylène diamine ; H. G. SÖDERBAUM et **O. WIDMAN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2187). — Les auteurs ont préparé l'orthonitrobenzylaniline et le dérivé correspondant de la p.-toluidine d'après le procédé de Lellmann et Stickel (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 1604), mais en employant 4 molécules de base au lieu de 2, ce qui a l'avantage d'éviter la formation de dérivés de la dibenzylamine.

Ortho-amido-benzyl-p.-toluidine $AzH^2.C^6H^4.CH^2.AzH.C^6H^3.CH^3$. — On dissout une partie d'orthonitrobenzylparatoluidine dans l'acide acétique et on ajoute peu à peu 2 parties de poudre de zinc sans dépasser la température de 30°. La liqueur se décolore ; on sature l'acide acétique par la soude, la base obtenue se précipite ; on la purifie par cristallisation dans un mélange de benzine et de ligroïne. On obtient ainsi des aiguilles aplaties, fusibles à 80°,5 solubles dans la benzine, le chloroforme et l'alcool, insolubles dans la ligroïne.

La base, traitée par un grand excès d'anhydride acétique bouillant, abandonne par le refroidissement un *dérivé diacétylé*

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzH.CO.CH^3 \\ CH^2.Az(CO.CH^3).C^6H^4.CH^3, \end{matrix}$$

qui cristallise dans l'alcool en tables obliques, fusibles à 185-186°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il n'a pas été possible, par l'emploi d'une quantité moindre d'anhydride acétique, d'obtenir un dérivé monoacétylé. Les auteurs ont répété sans succès les expériences de Lellmann et Stickel sur la préparation de la base phénomiazinique, ils n'ont obtenu que de petites quantités d'une substance qu'ils considèrent comme de l'orthoamidobenzyltoluidine impure.

Orthoamidobenzylacétoparatoluide

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzH^2 \\ CH^2\text{-}Az(COCH^3).C^6H^4.CH^3. \end{matrix}$$

On ajoute petit à petit 8 grammes de zinc en poudre à une dissolution de 3 grammes de nitrobenzylacétoluide dans 20 centimètres cubes d'alcool additionné de 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en évitant de dépasser la température de 15-20°. On filtre au bout de deux heures, on sature par la soude caustique et on épuise par le chloroforme ; on évapore et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. On obtient ainsi de magnifiques rhomboèdres, fusibles à 99°, très solubles dans la benzine et dans l'alcool, moins solubles dans la ligroïne. Ce corps, chauffé au bain-marie avec 10 parties d'acide chlorhydrique concentré, donne l'*ortho-amido-benzyl-paratoluidine* $AzH^2\text{-}C^6H^4.CH^2.AzH.C^6H^4.CH^3$ qui cristallise dans l'alcool en lamelles obliques quadratiques, fusibles à 80°,5.

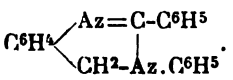
Orthoamidobenzylaniline $AzH^2.C^6H^4.CH^2.AzH.C^6H^5$. — On chauffe pendant une demi-heure 5 grammes de chlorure d'orthonitrobenzyle avec 20 grammes d'aniline. Le produit de la réaction est traité par l'acide acétique ; il se sépare une huile de couleur

brune, qu'on transforme en chlorhydrate; ce dernier est purifié par cristallisation dans l'acide acétique bouillant. On obtient ainsi de fines aiguilles blanches, qu'on réduit par l'acide acétique et le zinc en poudre. L'amine obtenue est purifiée par cristallisation dans l'alcool ou la benzine et se dépose alors sous forme de prismes ou d'aiguilles aplaties, fusibles à 81-82°.

Orthoamidobenzylbenzoylanilide

$$AzH^2.C^6H^4.CH^2.Az(CO.C^6H^5).C^6H^5.$$

Ce corps se prépare en réduisant le dérivé nitré correspondant par le zinc et l'acide acétique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles aplaties, fusibles à 115°, identiques au corps décrit par Lellmann et Stickel sous le nom de phénylbenzylènebenzénylamidine. Cette substance, traitée par l'anhydride acétique bouillant, fournit le *dérivé acétylique* $CH^3.CO.AzH.C^6H^4.CH^2.Az(COC^6H^5).C^6H^5$ fusible à 164-165°. On n'obtient donc dans aucun cas un produit de condensation à chaîne fermée comme l'ont admis Lellmann et Stickel, qui ont attribué à leur phénylbenzylènebenzénylamidine la formule de structure suivante :



G. DE B.

Sur la composition de la digitonine; H. KILIANI (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1555-1561). — La digitaline commerciale, amorphe et soluble dans l'eau est constituée, d'après M. Schmiedeberg (*Arch. f. experim. Pathol.*, t. **8**, p. 16), par un mélange de digitoxine et de trois glucosides, la digitonine, la digitaline et la digitaléine; la nature des sucres réducteurs provenant du dédoublement de ces glucosides n'a pas été élucidée par M. Schmiedeberg. C'est ce point qui a été l'objet principal des recherches de l'auteur.

Après avoir constaté que l'émulsine est sans action sur les glucosides de la digitaline, l'auteur les a dédoublés par l'acide chlorhydrique. Il dissout 1 partie (900gr) de digitaline amorphe dans 10 parties d'eau, ajoute au liquide trouble 1 partie d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$) et chauffe le tout pendant six heures dans un bain-marie bouillant. On voit se déposer peu à peu des flocons gris qui s'agglomèrent en masses compactes, qu'on sépare par le filtre.

La solution aqueuse, privée d'acide chlorhydrique par l'oxyde d'argent, fournit par évaporation un mélange à parties égales de

galactose et de *dextrose :* on parvient à séparer à peu près complètement ces deux sucres par l'alcool méthylique ; chacun d'eux a été caractérisé par son osazone et par ses produits d'oxydation (acide mucique pour le premier, acide saccharique pour le second).

Le produit insoluble de la réaction se dissout dans le chloroforme, ainsi que dans l'alcool bouillant. Purifié par des lavages à l'alcool à 93 0/0 et par plusieurs cristallisations dans le chloroforme et dans l'alcool bouillant, il se présente en aiguilles blanches, groupées en mamelons, qui se ramollissent peu à peu vers 250° : la purification de ce corps est assez délicate, car il est souillé d'une matière résineuse jaune, très adhérente, qu'on ne parvient à éliminer complètement que par une série de cristallisations. Séché à 110°, ce corps a pour composition $C^{15}H^{24}O^{3}$. Il paraît identique avec la digitogénine de M. Schmiedeberg. La digitogénine se dissout dans 35 parties d'alcool bouillant, dans plus de 100 parties d'alcool froid, dans 30 parties de chloroforme froid, dans 20 parties de chloroforme bouillant; les cristaux obtenus par le refroidissement d'une solution chloroformique paraissent constitués par une combinaison de chloroforme et de digitogénine, qui se dissocie lentement à 110°; enfin, la digitogénine est soluble dans 30 parties d'acide acétique froid, et complètement insoluble dans l'eau et dans la potasse. Elle donne avec la potasse alcoolique un dérivé peu soluble et cristallisant en aiguilles. La phénylhydrazine est sans action. Les acides et les oxydants donnent des produits qui n'ont pas encore été étudiés.

En admettant que la digitaline du commerce est principalement formée de digitonine, et en tenant compte des quantités relatives de digitogénine, de glucose et de galactose qu'il a obtenues, l'auteur représente le dédoublement de la digitonine par l'équation :

$$C^{27}H^{44}O^{13} + 2H^{2}O = C^{15}H^{24}O^{3} + C^{6}H^{12}O^{6} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

AD. F.

Contribution à la connaissance chimique de la myrrhe; O. KÖHLER [*Arch. de Pharm.* (3), t. **28**, p. 291-313]. — La myrrhe a été soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau : on entraîne ainsi une huile d'un jaune de miel, à odeur de myrrhe, qui se résinifie à l'air en absorbant de l'oxygène; soumise à la distillation, cette huile passe presque entièrement entre 120 et 325°; les diverses fractions, bouillant entre 220 et 280°, ont donné à l'analyse des chiffres concordant avec la formule $C^{10}H^{14}O$; elles sont lévogyres.

Le résidu de la distillation dans la vapeur d'eau, traité par l'alcool absolu, se scinde en deux parties, l'une soluble, l'autre insoluble. La partie insoluble dans l'alcool, purifiée par dissolution dans l'acide chlorhydrique faible et précipitation par l'alcool, constitue une poudre blanche, amorphe, insipide, inodore, ayant pour composition $C^6H^{10}O^5$. Ce corps est dextrogyre : $[\alpha]_D = +29°,84$. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide lévulique; oxydé par l'acide nitrique, il donne de l'acide mucique et de l'acide saccharique: chauffé avec de l'acide chlorhydrique et de la chloroglucine, il fournit une coloration rouge sang; chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il donne du furfurol; enfin, l'acide sulfurique à 2,5 0/0 le transforme au bain-marie en un sirop incristallisable, réducteur, donnant avec la phénylhydrazine un précipité d'où l'auteur pense avoir isolé les osazones du galactose, du glucose et de l'arabinose.

La portion de la myrrhe soluble dans l'alcool est une résine brune et amère : la solution alcoolique donne par la potasse alcoolique un précipité brun foncé (A), soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Les eaux-mères évaporées donnent un résidu qui cède à l'eau un sel de potassium, d'où l'on précipite par l'acide chlorhydrique un acide (B). Enfin, le résidu insoluble dans l'eau constitue une résine neutre (C).

Le sel A est incristallisable. L'auteur lui attribue la formule $C^{13}H^{15}O^8K$. Il donne, par double décomposition, des sels de baryum $C^{13}H^{14}O^8Ba$ et de plomb $(C^{13}H^{14}O^8Pb)^2 + PbO$, poudres d'un brun foncé, insolubles dans l'eau et dans l'alcool. L'acide lui-même, précipité de son sel potassique par l'acide chlorhydrique, est une poudre amorphe, d'un jaune foncé, soluble dans l'alcool et dans l'éther, répondant à la formule $C^{13}H^{16}O^8$.

L'acide B, traité en solution alcoolique par les acétates de plomb et de cuivre, donne des précipités amorphes fortement colorés, insolubles dans l'eau et dans l'alcool et renfermant l'un $C^{26}H^{30}O^9Pb$, l'autre $C^{26}H^{30}O^9Cu$.

Les eaux-mères alcooliques renferment encore une substance résineuse, non précipitable par ces réactifs, et donnant à l'analyse $C = 68$; $H = 7$ 0/0.

La résine C est soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle aurait pour composition $C^{26}H^{34}O^5$; elle fournit, avec le chlorure d'acétyle, une poudre d'un gris brun, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, et qui renfermerait $C^{26}H^{31}O^2(OC^2H^3O)^3$. Oxydée par l'acide nitrique, elle ne donne ni acide oxalique ni acide picrique; par le permanganate, en solution alcaline et à chaud, elle donne un acide

précipitable par l'acide chlorhydrique sous la forme d'une résine d'un brun foncé, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et qui aurait pour formule $C^{26}H^{32}O^{10}$. Enfin, par fusion avec la potasse, elle donne de la pyrocatéchine, de l'acide protocatéchique et de l'acide butyrique. AD. F.

Recherches sur les acides orthodicarboniques de la pyridine; H. STRACHE (*Mon. f. Chem.*, t. **11**, p. 133-149). — *L'anhydride cinchoméronique* $C^5H^3Az<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>O$ s'obtient en chauffant pendant quelques heures à l'ébullition un mélange d'acide cinchoméronique avec 5 fois son poids d'anhydride acétique. On évapore le produit dans le vide sur de la chaux, et on fait cristalliser le résidu dans le chloroforme. Grandes lamelles prismatiques hexagonales, fusibles à 77-78°, très solubles dans le chloroforme et dans le benzène, commençant à se sublimer à 120° en se décomposant légèrement.

Le *cinchoméronate monoéthylique* $C^5H^3Az(CO^2H)(CO^2C^2H^5)$ se prépare en dissolvant l'anhydride précédent dans l'alcool, évaporant à sec et faisant cristalliser dans le benzène. Lamelles fusibles à 131-133°, solubles sans altération dans l'eau, l'alcool et le benzène; il se décompose vers 190° avec formation d'un produit cristallisé en aiguilles fusibles vers 300°, et paraissant être de l'acide isonicotianique. Cet éther donne par le nitrate d'argent ammoniacal un précipité qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles renfermant $C^5H^3Az(CO^2C^2H^5)(CO^2Ag)$.

Le *cinchoméronate monométhylique* $C^5H^3Az(CO^2H)(CO^2CH^3)$ fond à 152-154° et se décompose vers 170° avec formation d'un produit qui cristallise en aiguilles infusibles à 250°.

Le *cinchoméronamate d'ammonium* $C^5H^3Az(COAzH^2)(CO^2AzH^4)$ est un précipité volumineux, déliquescent, qui se ramollit à 50-60° et fond à 228-229°; on l'obtient en traitant par le gaz ammoniac une solution benzénique d'anhydride cinchoméronique. Il fournit, par double décomposition, le *cinchoméronamate d'argent* $C^5H^3Az(COAzH^2)(CO^2Ag)$, en aiguilles blanches microscopiques. L'acide cinchoméronamique lui-même, isolé de son sel d'argent par l'acide sulfhydrique, se décompose par l'évaporation de sa solution en donnant d'abord du cinchoméronate acide d'ammonium $C^5H^3Az(CO^2H)(CO^2AzH^4)$ fusible à 205-206°, puis de l'acide cinchoméronique.

L'*imide cinchoméronique* $C^5H^3Az(CO)^2AzH$ prend naissance lorsqu'on chauffe à 120° le cinchoméronamate d'ammonium. Puri-

fiée par sublimation, elle fond à 229-230°, et cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques, groupées en mamelons peu solubles dans l'éther et dans le chloroforme. Elle se dissout dans l'eau bouillante en se tranformant peu à peu en acide cinchoméronamique, qui se décompose à son tour. Cet acide a été obtenu une seule fois par l'auteur, en aiguilles microscopiques, fusibles avec décomposition à 227-228°, et répondant à la formule $C^5H^3Az(COAzH^2)(CO^2H)$.

L'imide cinchoméronique donne avec l'éthylate de sodium un dérivé métallique, que l'on peut précipiter par l'addition d'éther; ce dérivé est déliquescent.

Chauffée à 110° avec de l'ammoniaque alcoolique, elle se transforme en *amide cinchoméronique* $C^5H^3Az(COAzH^2)^2$, fusible avec décomposition à 175°.

L'*anilide cinchoméronique* $C^5H^3Az(CO.AzHC^6H^5)^2$ s'obtient en dissolvant l'acide cinchoméronique dans un excès d'aniline, évaporant au bain-marie et faisant cristalliser dans l'alcool faible; elle cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 199-206°, insolubles dans l'eau et dans les alcalis, peu solubles dans l'acide chlorhydrique faible et dans l'éther, assez solubles dans le benzène et dans le chloroforme, très solubles dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique concentré. Soumise à la sublimation, elle perd de l'aniline et se convertit en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 212-215°,5, constituant la *phénylimide* $C^5H^3Az\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>Az.C^6H^5$; ce composé est très soluble dans le benzène, le chloroforme, l'alcool bouillant, peu soluble dans l'eau chaude, l'éther, l'alcool froid; l'eau chaude le transforme peu à peu en acide cinchoméronique.

La *diphénylhydrazide* $C^5H^3Az(CO.Az^2H^2C^6H^5)^2$ se prépare en dissolvant l'acide cinchoméronique dans la phénylhydrazine bouillante, et en précipitant par l'éther après refroidissement; elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, un peu plus solubles dans le benzène. Chauffée à 100-110°, elle perd une molécule de phénylhydrazine et laisse pour résidu un composé de la formule $C^{13}H^9Az^3O^2$; ce dernier fond au-dessus de 260°, mais il commence à se sublimer bien au-dessous de cette température, sous la forme d'une poudre jaune citron, peu soluble dans l'eau, l'éther, le benzène, le chloroforme, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acide chlorhydrique faible et dans la soude étendue. AD. F.

BIBLIOGRAPHIE.

Conférences faites au laboratoire de M. Friedel, 1888-1889.
Deux fascicules. Carré, éditeur.

Les progrès incessants de la Chimie exigent de chacun beaucoup de temps et de travail pour se maintenir au courant de cette science. Son côté descriptif remplit la plus grande partie des mémoires, et c'est une tâche souvent ardue de démêler les propriétés générales qui ressortent de l'étude d'une série de corps décrits par divers auteurs dans un grand nombre de mémoires différents.

Pour faciliter cette tâche et pour développer l'esprit de généralisation, Wurtz avait institué à son laboratoire des conférences dans lesquelles des élèves ou des savants de bonne volonté venaient exposer leurs découvertes ou résumer les travaux les plus récents sur les points importants de la chimie. M. Friedel, qui a continué dans son laboratoire cette utile tradition, a eu la pensée généreuse de faire profiter tous les chimistes du travail souvent considérable que représente la préparation de ces conférences, et il les a fait réunir en un volume dont les deux premiers fascicules sont actuellement parus. Les noms des conférenciers (1) montrent assez la valeur que présente cette publication, et les sujets traités appartiennent aux branches les plus variées de la Chimie ; ainsi nous citerons : *Sur les relations existant entre la composition chimique et les tensions superficielles des corps; Sur la solubilité des sels ; Sur les dicétones ; Sur les alcaloïdes du quinquina*, etc. Il n'est donc pas de chimiste à qui ce livre ne puisse être utile en épargnant des recherches, et il fera bientôt partie de toutes les bibliothèques.

(1) MM. Bouveault, Maquenne, Arnaud, Béhal, Saint-Pierre, Fauconnier, Étard, Chabrié, Patein, Auger, Combes.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 22.3.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 4 MARS 1891.

Présidence de M. A. GAUTIER.

Est nommé membre de la Société :

M. ACKERMANN.

M. HANRIOT signale de la part de M. de Clermont un procédé permettant d'obtenir industriellement le sulfure vert de manganèse; pour cela les liqueurs renfermant ce métal à l'état de chlorure (telles que celles provenant des résidus de la fabrication du chlore) sont précipitées à chaud par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis le précipité séché est chauffé dans un courant, soit d'hydrogène sulfuré, soit d'acide carbonique. Le sulfure anhydre ainsi obtenu est d'un beau vert, inaltérable à la lumière et aux agents atmosphériques. M. de Clermont présente à la Société des échantillons de papier imprimés avec ce sulfure, soit seul, soit mélangé de carbonate de calcium.

M. HANRIOT présente une note de M. LEPIERRE sur une modification du procédé hydrotimétrique d'analyse des eaux. L'auteur emploie du savon amygdalin et a modifié la composition de la liqueur titrée de chlorure de calcium, de façon à obtenir une expression plus simple du degré hydrotimétrique. D'après ses recherches, il y a proportionnalité entre les quantités de sels de calcium et de magnésium précipités par la liqueur de savon.

M. LEPIERRE signale également une curieuse propriété du soufre en fusion. Si l'on coule ce corps fondu sur une feuille de papier présentant des caractères tracés avec diverses encres ou des crayons, le soufre se charge de la matière colorante, et après refroidissement présente une épreuve renversée de la gravure

primitive. L'auteur espère que ce procédé pourra être utilisé en lithographie.

M. Gautier rappelle que la Société chimique de Londres avait invité la Société chimique de Paris à envoyer à Londres une délégation à l'occasion du 50e anniversaire de la Société chimique anglaise. Cette délégation, composée de MM. A. Gautier, président; Haller (de Nancy), de Clermont et A. Combes (de Paris), a été reçue très hospitalièrement et cordialement par les chimistes anglais. Le mardi 24 février, une assemblée générale a eu lieu dans l'amphithéâtre de l'Université de Londres. M. le président Russel, M. Groves, Sir Lyon Playfair, etc., ont prononcé des discours très applaudis et souhaité la bienvenue aux délégations étrangères. M. Odling, dans un exposé très substantiel, a fait l'histoire des progrès de la chimie depuis cinquante années. M. Gautier, au nom de la Société de Paris, M. Will, au nom de celle de Berlin, ont ensuite pris la parole.

Le soir une réunion et exposition fort intéressante avaient lieu dans les salons de la *Goldmiths Company*. Le lord maire était présent. L'exposition était celle des instruments et produits originaux dus aux savants anglais les plus célèbres depuis Isaac Newton jusqu'à nos jours.

Le lendemain un dîner de cérémonie réunissait tous les chimistes anglais et étrangers dans les salons de Whitehall. Lord Salisbury et l'attorney général, sir W. Webster, y assistaient et y ont parlé.

Des toasts ont été échangés de part et d'autre à la mode anglaise. M. Williamson a remercié les délégations étrangères. MM. A. Gautier, Will et V. Meyer lui ont répondu. La réunion a été très cordiale.

Les chimistes français emportent de leur réception à Londres le meilleur souvenir et remercient les savants anglais de leur aimable hospitalité.

M. Gautier leur a souhaité de se trouver tous à Paris en 1908 lorsque nous célébrerons à notre tour le cinquantenaire de la fondation de notre Société chimique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 39. — La fabrication de la levure pure; par M. H. ÉLION.

Dans ce *Bulletin* (t. 4, p. 113-116) M. Fernbach a décrit un appareil pour la fabrication de la levure pure. Ayant eu l'occasion de m'occuper de cette fabrication pour les besoins de la Société Heineken depuis la fin de 1885, je crois que le mémoire de M. Fernbach pourrait laisser l'impression, que la fabrication de la levure pure se trouve encore dans son enfance. On verra, par ce qui suit, que ce n'est plus du tout le cas.

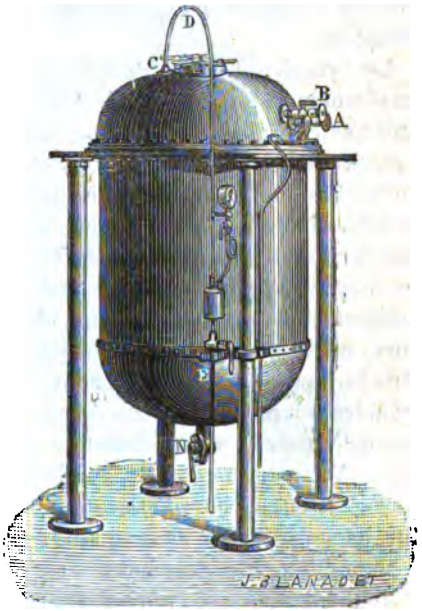


Fig. 1.

Tandis que l'appareil de M. Fernbach lui avait donné 200 grammes de levure basse pressée, quantité qu'il croit assez élevée, nos appareils nous fournissent à chaque fermentation une quantité d'environ 10 kilogrammes de levure absolument pure, c'est-à-dire, une quantité cinquante fois plus grande.

Il est vrai que M. Fernbach dit que son appareil pourrait être construit en plus grandes dimensions, mais j'ai quelque doute que les manipulations nécessaires, par exemple, celle d'agiter fortement l'appareil, seraient bien faciles avec un poids beaucoup plus élevé. En outre, la méthode de faire un vide partiel dont M. Fernbach se sert, et qui d'ailleurs a été employée par M. Marx, est peu recommandable, parce qu'une fuite, si minime qu'elle fût, ferait pénétrer l'air impur dans l'appareil, ce qui aurait des conséquences fatales.

Les appareils que j'emploie depuis la fin de 1886, sont représentés dans les figures ci-jointes (1).

Dans le stérilisateur (*fig.* 1), muni d'enveloppe, le moût houblonné, tel qu'il arrive des bacs réfrigérants, est d'abord stérilisé à l'ébullition au moyen de vapeur qu'on admet dans l'enveloppe, et puis refroidi par la circulation d'eau froide.

Pendant cette opération, de l'air pur, privé d'organismes par un filtre de coton stérilisé, est introduit dans l'appareil par la soupape A et, en remplaçant la vapeur du liquide chaud, y maintient une tension plus grande que celle de l'atmosphère, tandis que de l'air pur, introduit dans le moût par la soupape B, sert à aérer et agiter le liquide. Le tube recourbé CDE, muni d'un robinet K, permet de régler le dégagement de la vapeur qui se forme dans le récipient.

Le cylindre à fermentation (*fig.* 2), a pour but de livrer continuellement la levure pure désirée. Il est en communication avec le stérilisateur par un tube joignant le robinet à trois voies L du cylindre à fermentation au robinet à trois conduits N qui se trouve au fond du stérilisateur. Après qu'on l'a stérilisé par de la vapeur et refroidi avec les précautions susdites, en introduisant de l'air pur par une des soupapes RS, le moût stérilisé y est transporté au moyen de pression d'air pur. On le met en fermentation, la première fois par l'introduction d'une certaine quantité de levure pure, cultivée dans des flacons de verre selon les principes connus, plus tard par la quantité nécessaire de levure qu'on retient dans le cylindre à fermentation. La fermentation finie, d'abord la bière est soutirée, puis la levure mélangée avec du moût stérilisé par l'agitateur W, sauf la quantité qui doit servir à une fermentation ultérieure. Toutes ces opérations se font en introduisant de l'air pur comprimé, soit dans le stérilisateur, soit dans le cylindre à fermentation. Le transport du moût, de la levure et de la bière a lieu tout à fait à l'abri des organismes qui se trouvent dans l'air et sur la surface des outils, dans des conduites stérilisées par de la vapeur, immédiatement avant que les liquides y passent. C'est pour ce but que les robinets N et L sont construits à trois

(1) On sait que le premier appareil pour la culture de levure pure en grandes quantités est celui de M. Pasteur. MM. Hansen et Kühle y ont apporté des améliorations, de sorte qu'il peut fonctionner continuellement. L'appareil que je vais décrire se distingue à son tour de celui de MM. Hansen et Kühle à plusieurs égards. J'en ai donné une description dans le *Zeitschrift für das gesammte Brauwsen*, 1888, p. 33-37; de temps en temps cependant j'ai changé quelques détails, de sorte que les figures représentent la forme actuelle.

voies, ce qui permet aussi d'éviter toute infection qui pourrait se répandre des robinets.

Le filtre de coton est stérilisé en y introduisant de la vapeur comprimée sans qu'on ait besoin de le démonter. Le tube recourbé OJ sert au dégagement de l'acide carbonique. T est un thermomètre. HH sont des regards.

Depuis que ces appareils ont été mis en action, aucune autre levure n'est entrée dans les caves de la Société Heineken. Celle-ci, cependant, a cru ne pas devoir se soustraire à l'usage ancien de céder de ses levures aux collègues qui en demandaient et, par cette libéralité, elle a sans doute contribué d'une manière très sensible au fait qu'aujourd'hui la levure pure est appréciée si généralement. Une foule de brasseries des plus importantes de l'étranger, en Autriche, en France, en Suisse, en Belgique, mais surtout en Allemagne, par exemple à Munich, Berlin, Dortmund, Hannover, etc., en ont reçu à maintes reprises, malgré les frais et les difficultés de la douane et du transport. Les ouvrages techniques ont brisé en peu de mois l'indifférence et même l'opposition partielle que le système de levure pure éprouvait en Allemagne. Dans l'été de 1887, le premier appareil pour la fabrication de la levure pure fit déjà son entrée en Allemagne. Il fut installé dans la brasserie

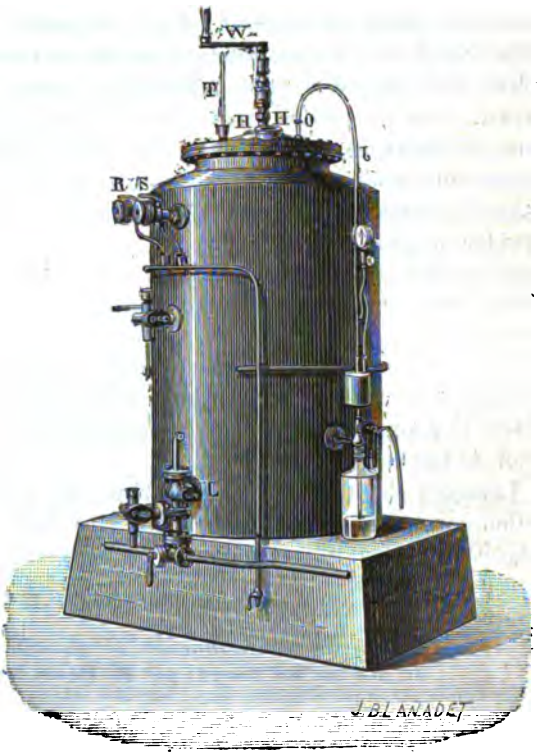


Fig. 2.

Bohémienne, une des plus grandes brasseries de Berlin, qui le fit construire à Rotterdam d'après notre modèle. D'après une publication de cette brasserie (1), c'était à cause de la qualité excellente des levures qu'elle avait reçues à plusieurs reprises de la Société Heineken, qu'elle s'était décidée à introduire la fabrication de la levure pure.

A la fin de cette même année, M. Aubry, le directeur de la Station scientifique de brasserie à Munich, nous pria de lui faire construire aussi un appareil tel que le nôtre. Cette station avait déjà cultivé de la levure pour ses membres, mais le système qu'on avait suivi jusque-là était défectueux, parce qu'on cultivait la levure dans de petites cuves ouvertes au-dessus desquelles, à quelque distance, on avait placé un carreau de verre. Travaillant d'une telle manière, il est clair que cette levure ne pouvait être regardée comme étant pure. C'est pourquoi je n'ai jamais pu me décider à propager la levure de cette façon. Dans le temps où j'ai travaillé sans l'appareil indiqué, j'ai cultivé la levure dans des ballons de verre, munis d'une monture et contenant chacun 50 litres de moût.

Trois de ces ballons, remplis de moût, furent stérilisés à la fois au moyen de vapeur dans un appareil bien simple. De cette manière, je pouvais disposer d'une quantité de levure pure provenant de 150 litres de moût.

Lorsqu'il s'agit d'essais, ce système, qui n'exige qu'une installation peu coûteuse, pourrait encore être utile pour la fabrication régulière de levure, cependant il ne peut remplacer les appareils décrits.

N° 40. — Action du pentafluorure de phosphore sur la mousse de platine au rouge; par M. Henri MOISSAN.

Dans un mémoire publié aux Comptes rendus de l'A
sciences, nous avions déjà appelé l'attention sur l'
par le platine sur le pent[illegible]ure de phosphor
démontré qu'en faisant [illegible] gaz pentafl
sur de la mousse [illegible] chauffée [illegible]
cautions nécess[illegible]ner l'act
produisait un [illegible]
pentafluoru[illegible]

(1) Wo[illegible]
(2) He[illegible]
phore (C[illegible]

fluor libre. En un mot, une partie du phosphore était retenue sur le platine, et une petite quantité de gaz fluor était noyée dans l'excès de fluorures de phosphore.

On démontrait l'existence du fluor libre par l'action qu'il exerce sur le verre, sur le mercure, sur le phosphore et le silicium. Nous avons indiqué précédemment que les fluorures de phosphore n'avaient aucune action, à la température ordinaire, sur ces différents corps simples ou composés.

Si l'on porte finalement le tube contenant la mousse de platine à une température très élevée, on obtient un fluophosphure de platine fondu, d'apparence métallique, et renfermant 70 à 80 0/0 de platine.

A la suite de nos recherches sur le fluorure de platine (1), nous avons été amené à reprendre quelques-unes de ces expériences.

Le fluorure de platine possède, en effet, la propriété de se combiner avec facilité aux deux fluorures gazeux de phosphore, et il se produit, dans ces conditions, un composé cristallisé et volatil qui est un fluophosphure de platine.

Mais ce fluorure de platine n'a été préparé jusqu'ici que par l'union directe du fluor et du platine. On peut arriver aux composés fluoplatiniques en faisant agir le pentafluorure de phosphore sur la mousse de platine bien pure et maintenue à une température peu supérieure au rouge sombre.

Il se forme un composé volatil entraîné par le courant gazeux et qui vient se condenser dans la partie froide du tube. L'expérience peut même être faite dans un tube de verre, mais le produit attaque avec facilité les silicates doubles, surtout à chaud. Dans un tube de platine on a pu séparer quelques parties cristallisées altérables à l'air humide. Ce composé, légèrement chauffé, fond en un liquide épais, qu'une plus grande élévation de température peut dédoubler. Ce corps contient du fluor, du phosphore et du platine. Il est analogue, par ses caractères et ses propriétés, au composé phosphoplatinique découvert par M. Schutzenberger, et qui a pour formule $PhCl^3PtCl^2$. On sait, en effet, que ce savant a obtenu une intéressante série de composés du chlorure de platine avec l'oxyde de carbone et les chlorures de phosphore (2).

(1) Henri MOISSAN, Préparation et propriétés du bifluorure de platine anhydre (*Comptes rendus*, t. **109**, p. 807).

(2) SCHUTZENBERGER, Sur une nouvelle classe de composés platiniques [*Ann. de chim. et de phys.* (4), t. **21**, p. 350].

Ce corps fluoré paraît pourtant moins volatil que le chlorure double obtenu par M. Schutzenberger en chauffant la mousse de platine dans le perchlorure de phosphore. La difficulté de la préparation dans le verre et dans le platine a été telle, qu'il nous a été impossible d'obtenir des cristaux assez purs pour qu'ils puissent donner une analyse rigoureuse. En effet, préparé dans le verre, ce composé contient toujours de la silice et des alcalis. Lorsqu'on le prépare dans le platine, l'appareil ne tarde pas à fondre, et l'expérience est rapidement arrêtée. Dans les petites quantités du composé que nous avons pu préparer, nous avons eu le plus souvent un excès de phosphore pour la formule $PhFl^3.PtFl^2$, ce qui peut tenir à la formation du produit d'addition $2PhFl^3.PtFl^2$ comparable à l'un des nombreux composés préparés par M. Schutzenberger.

Le fait le plus important que nous tenons à signaler dans cette note est le suivant : ces corps à édifices plus ou moins complexes se préparent à une température voisine du rouge sombre et se dissocient à une température supérieure. De telle sorte que par une étude complète de ces composés fluoplatiniques, on pourrait peut-être arriver à un dédoublement régulier permettant d'obtenir une préparation chimique du fluor.

N° 41. — Sur la préparation et les propriétés du fluorure d'argent; par M. Henri MOISSAN.

M. Fremy (1), en traitant l'oxyde d'argent par l'acide fluorhydrique, a préparé le fluorure d'argent hydraté à quatre équivalents d'eau et a indiqué ses principales propriétés. M. Gore (2) a repris, avec beaucoup de soin, l'étude de ce composé et a publié les principales réactions produites par le fluorure d'argent anhydre. Enfin, M. Guntz (3), dans ses recherches thermiques sur les composés du fluor, a déterminé la chaleur de formation du fluorure d'argent anhydre et la chaleur d'hydratation de ce composé.

Lorsque l'on prépare le fluorure d'argent par la méthode de Gore (action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate d'argent) et avec les soins qu'il indique dans son premier mémoire, on obtient

(1) Fremy, Recherches sur les fluorures [*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. **47**, p. 5].

(2) Gore, Sur le fluorure d'argent (*Chemical News*, t. **21**, p. 28; et t. **24**, p. 291).

(3) Guntz, Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux [*Ann. de chim. et de phys.* (6), t. **3**, p. 5].

un produit noir amorphe, très hygroscopique, contenant toujours une petite quantité d'argent réduit et d'oxyde d'argent. Ayant eu l'occasion d'employer plusieurs kilogrammes de ce sel dans nos recherches sur les composés fluorés, nous indiquerons ici comment il est possible d'obtenir avec facilité du fluorure d'argent pur.

On prépare d'abord le carbonate d'argent en précipitant de l'azotate d'argent bien pur en liqueur étendue par une solution de bicarbonate de soude.

On doit préférer ce bicarbonate alcalin au sel correspondant de potasse, qui tend à former plus facilement un sel double. On lave ensuite par décantation et avec un grand excès d'eau distillée. Le magma épais, qui reste après décantation, est placé dans une capsule de platine et additionné d'acide fluorhydrique bien exempt de silice. Le liquide clair, ainsi obtenu, est évaporé rapidement, d'abord à feu nu, puis, lorsque la cristallisation commence, la capsule est placée sur un bain de sable, et l'on agite constamment la masse avec une spatule jusqu'à dessiccation complète. On obtient ainsi, en peu de temps, une matière noire, pulvérulente ou légèrement grenue, et possédant l'aspect et les propriétés du fluorure d'argent décrit par M. Gore. Ce corps, très hygroscopique, se dissout facilement dans l'eau, en laissant déposer une petite quantité d'un produit noir insoluble. Cette solution, filtrée, abandonnée sur une lame d'argent, fournit le sous-fluorure d'argent cristallisé, beau sel à reflets mordorés, décrit par M. Guntz (1).

Pour obtenir rapidement le fluorure d'argent pur, cette solution filtrée est placé dans une capsule de platine, et l'on évapore dans le vide à l'abri de la lumière, au-dessus d'un grand excès d'acide sulfurique.

On obtient ainsi une masse jaune clair, difficile à casser, possédant l'élasticité de la corne, analogue, sur ce point, au chlorure d'argent. Ce fluorure est soluble dans l'eau, sans aucun dépôt. Il fond facilement au rouge sombre. Nous avons déterminé son point de fusion au moyen de la pince thermo-électrique, en adoptant le dispositif indiqué par M. Le Chatelier.

La moyenne de quatre opérations nous a donné comme point de fusion du fluorure d'argent le chiffre de 435°.

Nous ajouterons enfin que le fluorure d'argent réagit avec une très grande énergie sur les chlorures des métalloïdes. Avec le

(1) Guntz, Sur le sous-fluorure d'argent (*Comptes rendus*, t. 110, p. 1337).

pentachlorure de phosphore, il donne du chlorure d'argent et du pentafluorure de phosphore

$$PhCl^5 + 5AgFl = PhFl^5 + 5AgCl.$$

Il suffit de mélanger les deux corps et de chauffer légèrement pour que la masse devienne incandescente. La réaction est tumultueuse.

Le trichlorure de phosphore donne avec le fluorure d'argent légèrement chauffé un dégagement de gaz trifluorure de phosphore

$$PhCl^3 + 3AgFl = PhFl^3 + 3AgCl.$$

La réaction est identique en tube scellé avec l'oxyfluorure de phosphore :

$$PhCl^3O^2 + 3AgFl = PhFl^3O^2 + 3AgCl.$$

Avec le chlorure de silicium on obtient, en chauffant à 150° en tube scellé, un dégagement de fluorure de silicium

$$Si^2Cl^4 + 4AgFl = Si^2Fl^4 + 4AgCl.$$

Le fluorure d'argent réagit aussi avec beaucoup d'énergie sur le chlorure de bore. Il se produit une vive incandescence aussitôt que le trichlorure de bore tombe sur le fluorure d'argent, et il se dégage d'abondantes fumées de fluorure de bore

$$BoCl^3 + 3AgFl = BoFl^3 + 3AgCl.$$

N° 42. — Action de l'acide fluorhydrique sur l'anhydride phosphorique. Préparation de l'oxyfluorure de phosphore ; par M. Henri MOISSAN.

M. Mallet (1) avait indiqué que, par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'anhydride phosphorique, il se formait du pentafluorure de phosphore, gaz qui a été découvert par M. Thorpe (2) et que nous avons étudié précédemment (3). En 1888, dans un mémoire portant pour titre : *Sur quelques réactions des hydracides* (4), MM. H. Bailey et J. Fowler établirent que l'acide chlorhydrique

(1) MALLET, *Chemical News*, t. **44**, p. 164.

(2) THORPE, Sur le pentafluorure de phosphore (*Proceedings of the royal Society*, t. **25**, p. 122).

(3) H. MOISSAN, Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du pentafluorure de phosphore (*Comptes rendus*, t. **103**, p. 1257).

(4) H. BAILEY et J. FOWLER, *Journal of the chemical Society Trans.*, 1888, p. 755.

en réagissant sur l'anhydride phosphorique fournissait de l'oxychlorure de phosphore et de l'acide phosphoreux.

M. Thorpe fit remarquer à ce sujet que d'après les recherches de MM. Bailey et Fowler, la réaction de Mallet devait produire l'oxyfluorure de phosphore dont nous avions déjà indiqué l'existence, et non pas le pentafluorure. La remarque de M. Thorpe est très juste, et j'avais observé depuis longtemps, sans avoir rien publié sur ce sujet, que l'anhydride phosphorique pouvait donner de l'oxyfluorure au contact de l'acide fluorhydrique. Il en est même question incidemment dans le rapport que M. Debray (1) a lu à l'Académie des sciences de Paris, sur la découverte du fluor. Si je reviens aujourd'hui sur cette décomposition, c'est simplement parce qu'elle peut servir de moyen de préparation de l'oxyfluorure de phosphore et non pas pour diminuer en rien la découverte de MM. Bailey et Fowler, que cette réaction ne fait que généraliser.

Lorsque l'on fait arriver de l'acide fluorhydrique, bien privé d'eau et maintenu gazeux à une température supérieure à 19°,5, sur de l'anhydride phosphorique, ce dernier s'échauffe et une réaction se produit. Il se dégage aussitôt un corps gazeux, qui a toutes les propriétés de l'oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$.

Le gaz que l'on obtient dans ces conditions fournit à l'air d'abondantes fumées blanches. Il se décompose de suite au contact de l'eau, et l'on peut déceler instantanément la présence de l'acide phosphorique dans la solution.

Lorsque l'on veut déterminer la densité de ce gaz, il faut avoir soin d'employer un excès d'acide phosphorique et un courant très lent d'acide fluorhydrique. Le gaz sec est recueilli dans un appareil de Chancel, séché avec le plus grand soin, et dans lequel on a fait le vide au préalable. Sa densité a été trouvée égale à 3,72 : la densité théorique de l'oxyfluorure de phosphore est de 3,63.

Cette réaction intéressante démontre que l'on ne doit jamais employer l'acide phosphorique pour dessécher l'acide fluorhydrique. Il est vraisemblable que dans les expériences de Louyet, qui paya de sa vie son dévouement à la science, lorsque ce savant a cherché à deshydrater l'acide fluorhydrique au moyen d'acide phosphorique, il a dû obtenir une notable quantité d'oxyfluorure de phosphore. La présence de ce dernier gaz pourrait peut-être expliquer la propriété que possédait son acide fluorhydrique gazeux de ne point attaquer le verre.

(1) Rapport fait au nom de la section de chimie sur les recherches de M. H. Moissan, relatives à l'isolement du fluor (*Comptes rendus*, t. **103**, p, 850).

N° 43. — Sur l'état des corps en solution; par M. G. WYROUBOFF.

J'ai proposé il y a de cela quelque temps (1) une explication du polymorphisme qui me paraît rendre compte d'une façon très satisfaisante de tous les phénomènes observés jusqu'ici. Mais cette explication a le grand tort de s'appuyer sur une hypothèse qui est non seulement en contradiction avec les idées généralement admises, mais qui paraît encore absolument invérifiable.

J'admets que les *molécules chimiques* ne possèdent par elles-mêmes aucun caractère de symétrie, et par conséquent aucune des propriétés physiques qui sont la conséquence de la symétrie. Pour acquérir cette symétrie et les propriétés qui en découlent, il faut qu'elles se disposent suivant un certain réseau et constituent les polyèdres élémentaires ou les *particules cristallines* dont les cristaux sont formés. Ce n'est là qu'une généralisation de l'ensemble des faits que nous connaissons actuellement. Nous savons, en effet, qu'une même substance peut posséder plusieurs formes douées de propriétés fort différentes, la molécule chimique trouvant ainsi son équilibre dans plusieurs réseaux; nous savons, d'autre part, que les molécules les moins semblables peuvent affecter la même forme. Or, quelques-unes des propriétés physiques dépendent manifestement de la forme — la biréfringence, par exemple, — puisque l'ellipsoïde optique est tantôt une sphère, tantôt de révolution et que ses axes ont ou n'ont pas de rapport avec les axes cristallographiques, suivant que le corps appartient à l'un des six systèmes cristallins. Il est même grandement probable que la relation est beaucoup plus étroite et qu'à chaque réseau appartient un certain ellipsoïde, quelle que soit la substance disposée suivant ce réseau.

Cette façon d'envisager les choses ne présenterait aucune difficulté si elle ne se heurtait à une objection capitale. Le pouvoir rotatoire, on le sait maintenant, dépend de la biréfringence : or ce pouvoir existe pour certains corps, alors même qu'ils sont dissous et que, par conséquent, l'édifice cristallin est absolument détruit. Il s'en suivrait que ce pouvoir dépendrait des molécules chimiques elles-mêmes, et que ces molécules seraient dès lors douées de biréfringence.

Pour répondre à cette objection qui se présentait tout naturellement, j'ai été obligé d'admettre que les corps dissous se trouvaient

(1) *Bull. Soc. min.*, t. **13**, p. 277; 1890.

non à l'état de *molécules chimiques*, mais à l'état beaucoup plus complexe de *particules cristallines*, douées des propriétés géométriques et physiques qui caractérisent les corps cristallisés. Cette hypothèse, qui est à coup sûr en contradiction avec les idées modernes sur les corps dissous qu'on suppose dissociés en leurs éléments, n'est pourtant pas aussi invérifiable qu'elle paraît l'être au premier abord.

Il fallait s'assurer avant tout que le corps dissous avait la même composition chimique que le corps qui se dépose par cristallisation, qu'il n'est point dissocié en éléments qui se combinent au moment de la solidification. Si une dissociation se produit, elle portera avant tout sur l'eau de cristallisation qui se dégage, comme on sait, souvent bien au-dessous de 100°, et le corps devra exister dans la solution à l'état anhydre.

Les hydrates colorés donnent un moyen facile de résoudre la question.

Le chlorure de cobalt est sous ce rapport particulièrement intéressant. Il donne à la température ordinaire des cristaux couleur grenat renfermant $6H^2O$. Lorsqu'on chauffe les cristaux ou leur solution, la couleur change, elle prend d'abord une teinte violette, qui devient franchement bleue.

On a admis pendant longtemps qu'il y avait là déshydratation et formation de chlorure de cobalt anhydre, sans songer un instant à l'invraisemblance d'une pareille explication. Le chlorure anhydre est un sel tellement avide d'eau qu'il s'échauffe à son contact au point de la réduire en vapeur; il ne peut donc pas exister en solution aqueuse.

M. Bersch (1) a proposé une interprétation qui semble au premier abord beaucoup plus rationnelle. En desséchant le sel dans le vide ou en le chauffant à diverses températures, il a constaté l'existence de deux nouveaux hydrates à 4 et à 2 molécules d'eau, tantôt rouges s'ils sont préparés à froid, tantôt bleus s'ils sont obtenus à chaud. Il concluait de là que l'oxyde de cobalt existait sous deux modifications caractérisées par leur couleur et dont la stabilité dépend de la température.

Malheureusement les faits sur lesquels M. Bersch appuie son opinion ne sont point exacts. Le sel rouge, qui fond dans son eau de cristallisation sans perdre de poids et en changeant de couleur, n'est plus le sel à $6H^2O$, mais un mélange d'un hydrate inférieur

(1) *Sitz. Ber. Wien. Ak.*, t. **56**, p. 724; 1867.

en cristaux excessivement petits, presque opaques, et d'une solution bleue. Quel est cet hydrate? Pour le déterminer j'ai chauffé le sel à $6H^2O$ à diverses températures et voici ce que j'ai observé. A 60° il fond partiellement, et devient bleu; si on le laisse pendant quelques heures à cette température, il commence à perdre de l'eau et arrive à un poids constant après en avoir perdu 4 molécules. A ce moment il est d'un violet excessivement foncé et on n'a pas de peine à reconnaître au microscope qu'il est composé de deux éléments distincts : de cristaux rouges non fondus renfermant souvent dans leurs fissures un liquide bleu, et de petits cristaux presque opaques semblables à ceux dont je parlais tout à l'heure. Ce n'est donc pas un hydrate déterminé, c'est un état d'équilibre momentané entre l'eau abandonnée et l'eau retenue par deux hydrates différents. En élevant un peu la température, vers 80°-90°, par exemple, ce mélange perd de nouveau de l'eau, et lorsqu'on est arrivé à un poids constant, on constate qu'il ne reste plus qu'une molécule d'eau, et que le sel est devenu tout à fait homogène et a pris une teinte violette beaucoup moins foncée. A cet état il forme un hydrate très stable et ne perd plus d'eau jusque vers 135°; à 140°, il donne rapidement le chlorure de cobalt anhydre de couleur bleue très pâle. Cet hydrate à une molécule d'eau existe aussi pour le sel correspondant de nickel; il est d'un jaune clair et plus stable encore que le sel de cobalt, car il ne perd son eau qu'au-dessus de 150°.

Le changement de couleur du chlorure de cobalt ordinaire tient donc à la formation de l'hydrate $CoCl^2H^2O$ dont la quantité est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Il suit de là *que les sels peuvent exister en solution à l'état d'hydrates.*

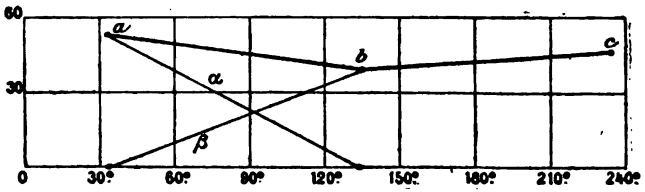
Ce point établi, j'ai cherché si les courbes de solubilité anormales ne pouvaient pas donner quelques indications sur l'état des corps en solution. On sait, depuis les classiques recherches de Lœwel, que le sulfate de soude présente une de ces courbes. A partir de 33° le sulfate de soude se dépose toujours à l'état anhydre, et sa solubilité décroît lentement mais régulièrement jusque vers 130°, suivant la courbe *a b*, comme le montre la figure ci-jointe.

Or j'ai montré récemment (1) que le sulfate de soude anhydre était tétramorphe, et que parmi ses trois nouvelles formes il y en avait une relativement stable à la température ordinaire. On obtient

(1) *Sitz. Ber. Wien. Ak.*, t. 56, p. 724; 1867.

très facilement cette forme, qui est orthorhombique-pseudo hexagonale et isomorphe avec le sulfate de potasse, en chauffant la thénardite un peu au-dessus de 200°, ou mieux encore, en la fondant et en laissant lentement refroidir le culot.

La transformation se fait avec absorption de chaleur, car M. Berthelot a montré (1) qu'il y avait une notable différence dans la chaleur de dissolution du sulfate de soude ordinaire et du sulfate de soude fondu, différence qu'il attribuait à l'état vitreux du sel fondu. Cette différence doit être, du reste, beaucoup plus grande que celle que donne M. Berthelot, car il a desséché son sel à 200°, température à laquelle il commence à se transformer progressivement. Si nous désignons par α et β ces deux modifications stables, et si nous supposons qu'elles existent simultanément dans la solution, la courbe anormale s'explique très bien. Au fur



et à mesure que la température monte, la forme α disparaît parce qu'elle devient instable; au contraire, la forme β, qui au contact de l'eau aux températures de 40 à 50°, se transforme plus ou moins rapidement en thénardite, se produit en quantité de plus en plus grande ; de telle sorte que la somme des ordonnées des courbes α et β donne les ordonnées de *a b* qui n'est point une courbe de solubilité de la thénardite, mais une courbe indiquant la quantité de sulfate de soude contenue dans la solution aux diverses températures. Si cette supposition est exacte, elle conduit à quelques conséquences qu'il est facile de vérifier. En effet, en cristallisant à toutes les températures supérieures à 33°, on doit obtenir un mélange des deux modifications, et les cristaux de la forme β seront d'autant plus nombreux que la température sera plus élevée; la forme β la moins soluble devra toujours apparaître la première. Il est clair aussi que l'eau diminuant la stabilité de la forme β, tout ce qui tendra à absorber l'eau devra favoriser sa production. Enfin, à partir du moment où la forme α n'existe plus dans la solution, c'est-à-dire à partir de 130°, la courbe doit de-

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, t. 29, p. 310; 1883.

venir normale et s'éloigner de plus en plus de l'axe des abscisses. L'expérience confirme pleinement toutes ces prévisions.

Quelle que soit la température à laquelle on cristallise le sulfate de soude anhydre, on obtient toujours un mélange des deux formes qu'il est extrêmement facile de distinguer au premier coup d'œil. La thénardite est, comme on sait, extrêmement biréfringente, et ses plus menus fragments donnent de vives couleurs de polarisation ; la biréfringence de la forme β est au contraire presque nulle, et les fragments un peu petits paraissent tout à fait isotropes. La différence des propriétés optiques est tellement nette, qu'en pulvérisant au mortier du sulfate cristallisé mélangé avec du sulfate fondu, on peut encore reconnaître sans aucune difficulté les deux formes.

Si l'on cristallise par évaporation vers 40° une solution de sulfate de soude, on aperçoit que les premiers cristaux qui se déposent sont de minces aiguilles qui grimpent le long des parois des cristallisoirs ; ces cristaux, examinés au microscope polarisant, sont à peine biréfringents ; ils appartiennent donc à la forme β. Si la température est plus élevée, 70 à 80°, par exemple, ces aiguilles apparaissent en bien plus grand nombre et nagent sur la surface du liquide ; elles ne se transforment nullement au contact des cristaux de thénardite, qui apparaissent plus tard, et on les retrouve telles quelles lorsque la solution est évaporée à sec.

Tous ces phénomènes peuvent être très facilement observés sous le microscope avec une goutte de solution de sulfate de soude qu'on évapore sur une lame pouvant être chauffée à la lampe. On voit très bien ainsi que, quelles que soient la concentration de la solution et la température, les cristaux peu biréfringents de la forme β apparaissent toujours les premiers, les cristaux de thénardite n'apparaissent qu'à la fin. Si, au moment où ces derniers apparaissent, on élève brusquement la température, ils cessent de se produire, et les aiguilles de la forme β se déposent aussitôt.

Si l'on ajoute à une goutte de solution de sulfate de soude une substance déshydratante quelconque, une goutte de glycérine par exemple, on voit qu'à température égale le nombre des cristaux de la forme β est beaucoup plus considérable ; les cristaux de la forme α constituent même l'exception lorsque la température dépasse 50°. Enfin, MM. Tilden et Shenstone ont montré (1) que la courbe de solubilité du sulfate de soude montait régulièrement à

(1) *Proc. R. Soc.*, t. **35**, p. 346; 1883.

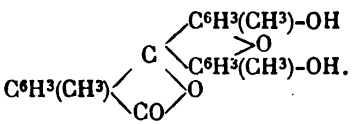
partir de 130° jusqu'à 230°, limite extrême de leurs expériences. Il me paraît légitime de conclure de tous ces faits que les deux modifications α et β existent couramment dans la solution, et comme elles se distinguent entre elles non par leur composition chimique, mais exclusivement par la forme de leur réseau, il faut bien admettre que la particule cristalline persiste après la dissolution du cristal.

N° 44. — Sur l'homofluorescéine; par M. Édouard GRIMAUX.

En chauffant un mélange d'orcine, de chloroforme et de soude, M. Schwartz a obtenu, en 1880 (1), un corps cristallisé qu'il a représenté par la formule $C^{23}H^{18}O^5$, et qui, suivant lui, prendrait naissance en vertu de l'équation

$$3C^7H^8O^2 + 2CHCl^3 + 6NaOH = C^{23}H^{18}O^5 + 6NaCl + 7H^2O.$$

Ce corps serait, d'après M. Schwartz, un homologue de la fluorescéine, la *triméthylfluorescéine* ou *homofluorescéine*, et résulterait de l'union d'une molécule d'un acide méthylphtalique et de deux molécules d'orcine avec perte d'eau, de même que la fluorescéine se forme par l'union d'une molécule d'acide phtalique et de deux molécules de résorcine. D'après cette manière de voir, l'homofluorescéine serait une phtaléine représentée par la formule



Il paraît difficile d'accepter une telle formule pour l'homofluorescéine ; il faudrait admettre, en effet, qu'une molécule d'orcine perd dans la réaction ses deux groupes OH placés en *méta* et prend deux groupes carbonés en *ortho* pour se convertir en acide méthylphtalique. Il m'a semblé que ce corps devait plutôt être considéré comme l'aurine de l'orcine et se former au moyen de la soude et du chloroforme, suivant l'équation

$$CHCl^3 + 3C^7H^8O^2 + 3NaOH + O = C^{22}H^{18}O^5 + 3NaCl + 4H^2O.$$

Or M. Nencki (2) ayant obtenu, en 1882, un corps de la formule $C^{22}H^{18}O^5$, qu'il a appelé *orcine-aurine*, en faisant réagir l'acide

(1) *D. ch. G.*, t. **13**, p. 543; *Bull.*, 1880, t. **34**, p. 704.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. **35**, p. 273; *Bull.*, t. **38**, p. 234.

formique sur l'orcine en présence du chlorure de zinc, il m'a semblé que l'homofluorescéine devait être identique avec l'orcine-aurine ; c'est ce que je me suis proposé de vérifier, et la comparaison des propriétés de ces deux corps, préparés suivant les indications des auteurs, permet de conclure à leur identité.

Le produit obtenu par M. Schwartz dans l'action du chloroforme et de la soude sur l'orcine est un dérivé sodique de l'homofluorescéine ; par deux cristallisations dans 150 parties d'acide acétique cristallisable, l'homofluorescéine se présente sous l'aspect d'aiguilles rouges à reflets verts qui renferment, suivant M. Schwartz, de l'acide acétique qu'elles perdent à 100°. M. Schwartz a observé une perte de 31,4 et 31,7 d'acide acétique. Les cristaux que j'ai obtenus ont perdu 31,3 0/0.

J'ai de même purifié l'orcine-aurine de M. Nencki par trois cristallisations dans l'acide acétique ; il s'est séparé par le refroidissement des aiguilles présentant à l'œil nu et au microscope le même aspect que l'homofluorescéine, et renfermant également de l'acide acétique de cristallisation, qu'elles perdent à 100°. La perte observée a été de 32,2 0/0.

Après dessiccation à 100°, les deux corps présentent absolument le même aspect, et il est impossible de les distinguer ; ce sont des aiguilles d'un brun rouge, rappelant la couleur du kermès. L'un et l'autre n'entrent pas encore en fusion à 300° ; chauffés dans de petits tubes à la flamme de la lampe, ils fondent en se décomposant à haute température, avec production de vapeurs rouges et de charbon.

L'un et l'autre donnent avec l'eau de baryte des sels de baryum peu solubles à froid, solubles dans l'eau bouillante, formés de petites aiguilles d'une couleur rouge à reflets jaunes; ces aiguilles s'enchevêtrent et se feutrent par la dessiccation.

Avec l'acide azotique, les deux corps fournissent des dérivés nitrés cristallisant dans l'eau en lames rhombiques ; enfin, tous deux donnent des solutions alcalines possédant une même fluorescence très intense et semblable à celle de la fluorescéine ordinaire.

M. Schwartz a décrit plusieurs dérivés de son homofluorescéine, dérivés dont le mode d'obtention se comprend mieux avec la formule $C^{22}H^{18}O^5$ de l'orcine-aurine qu'avec la formule $C^{23}H^{18}O^5$, qu'il avait adoptée. Ainsi, en traitant l'homofluorescéine par l'acide azotique, il a obtenu un dérivé auquel il a attribué la formule

$$C^{23}H^{12}(AzO^2)^6O^6 . H^2O,$$

en admettant qu'il y avait oxydation en même temps que nitratation du produit primitif. Ce corps me semble devoir être considéré comme un dérivé hexanitré de l'orcine-aurine et être représenté par la formule

$$C^{22}H^{12}(AzO^2)^6O^5.H^2O = C^{22}H^{14}Az^6O^{18}.$$

Les analyses de M. Schwartz s'accordent, du reste, avec cette formule :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{22}H^{14}Az^6O^{18}$.	Calculé pour $C^{22}H^{14}Az^6O^{19}$.
C.....	40.60	40.61	40.70
H.....	2.53	2.15	2.06
Az.....	13.03	12.92	12.39
O.....	»	44.32	44.84
		100.00	100.00

Ce corps nitré, chauffé avec de l'ammoniaque, a donné à M. Schwartz un composé qu'il a considéré comme un dérivé pentanitrodiazo-amidé de la formule $C^{23}H^{14}Az^8O^{16}$.

Avec la formule que je donne au composé nitré, le dérivé obtenu avec l'ammoniaque résulterait du remplacement de deux OH par deux AzH^2 et serait représenté par la formule

$$C^{22}H^{10}(AzO^2)^6(AzH^2)^2O^3 = C^{22}H^{14}Az^8O^{15}.$$

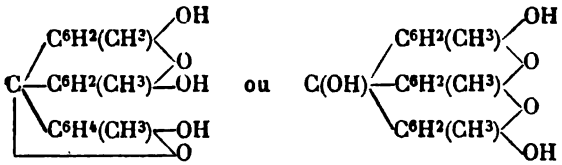
Ici encore les analyses de M. Schwartz s'accordent avec cette formule :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{22}H^{14}Az^8O^{15}$.	Calculé pour $C^{22}H^{14}Az^8O^{16}$.
C.....	42.04	41.90	41.95
H.....	2.51	2.22	2.13
Az.....	17.08	17.77	17.02
O.....	»	38.11	38.90
		100.00	100.00

Les formules des autres dérivés de l'homofluorescéine doivent de même être modifiées et rapportées à la formule de l'orcine-aurine $C^{22}H^{18}O^5$, et le nom d'homofluorescéine doit disparaître, puisque le corps n'est pas un homologue de la fluorescéine et ne présente pas les caractères des phtaléines.

L'orcine-aurine, d'après son mode d'obtention, paraît devoir être

représentée par l'une ou l'autre des formules de constitution suivantes :



L'orcine-aurine présente, en solution alcaline, une très grande fluorescence, tandis que la phtaléine de l'orcine n'en possède aucune. Inversement, l'aurine de la résorcine ou *résaurine*, obtenue par M. Nencki en chauffant à 140° de la résorcine avec de l'acide formique et du chlorure de zinc, et qui se produit également par l'action du chloroforme et de la soude sur la résorcine, ne présente aucune fluorescence, alors qu'un grand nombre de dérivés de la résorcine et surtout sa phtaléine sont extrêmement fluorescents.

N° 45. — Sur la transformation de la fécule en dextrine par le ferment butyrique ; par M. A. VILLIERS.

Ayant entrepris l'étude de l'action des ferments figurés sur les hydrates de carbone dans des conditions diverses, je donnerai ici les premiers résultats relatifs à l'action du *ferment butyrique* (*bacillus amylobacter*) sur la fécule de pomme de terre. Il est facile de transformer la matière amylacée en dextrine sous l'action de ce ferment.

Dans de grands flacons, on introduit de la fécule de pomme de terre et de l'eau non distillée, dans la proportion de 50 grammes de fécule pour un litre d'eau, la fécule étant préalablement délayée avec soin. Cette dernière est ensuite transformée en empois par un jet de vapeur d'eau que l'on dirige dans le fond des flacons, en les agitant constamment, jusqu'à ce que la température se soit élevée à 100°. Les flacons doivent être à peu près remplis, après la condensation de la vapeur, de manière qu'il ne reste qu'un petit volume d'air sur la surface du liquide.

On ensemence alors l'empois formé avec quelques centimètres cubes d'une culture de *bacillus amylobacter*. On bouche les flacons avec un tampon d'ouate stérilisée, et on les maintient pendant quelques jours dans une étuve réglée vers 40°. Dans ces conditions, les spores du ferment butyrique qui, ainsi que l'a montré M. Van Tieghem, résistent facilement à la température de 100°, se développent rapidement, et l'on évite plus sûrement, en ensemençant l'empois à 100°, le développement de germes étrangers. Cet

ensemencement devient, du reste, bientôt inutile dans un laboratoire où l'on a, depuis quelque temps, desséché et pulvérisé les produits de la fermentation, par suite de la diffusion des spores du bacille dans l'air.

Au bout de vingt-quatre heures, l'empois est en général liquéfié; on laisse la fermentation se continuer jusqu'à ce que l'on constate que le liquide ne donne plus de coloration bleue ni violette par l'eau iodée; ce résultat est atteint plus ou moins vite, après deux à quatre jours, quelquefois seulement au bout de plusieurs jours, ce qui tient à l'existence de grumeaux formés dans l'empois, difficilement attaquables. Il faut donc chercher, autant que possible, à faire un empois homogène.

Le bacille se présente au début sous la forme de bâtonnets rectilignes très mobiles. A la fin de la fermentation, il s'est transformé en bâtonnets épaissis uniformément à leur extrémité, en forme caractéristique de têtard; ils sont alors complètement immobiles. A partir de ce moment, les produits de la fermentation ne sont plus modifiés.

De petites bulles gazeuses se dégagent pendant cette transformation de la fécule; mais la quantité de gaz dégagé est si faible qu'il est impossible d'en recueillir.

Le liquide ainsi obtenu est très légèrement acide et présente nettement l'odeur de l'acide butyrique, mais ne renferme qu'une quantité insignifiante de ce dernier (environ 0,3 0/0 de la fécule).

Outre certains corps qui se forment aussi en très petite quantité et sur lesquels je reviendrai prochainement, les produits principaux de la fermentation sont constitués par des dextrines, non attaquables par le *bacillus amylobacter*, du moins en présence des autres produits qui sont formés simultanément.

On les obtient en précipitant par l'alcool les liquides filtrés et évaporés; on les purifie par de nouveaux traitements à l'alcool. Les dextrines ainsi précipitées, ajoutées à celles qui restent dissoutes dans l'alcool, représentent la majeure partie de la fécule employée.

Desséchées, elles se présentent sous la forme d'une masse parfaitement blanche, légère, friable, très avide d'eau, qui s'y combine avec dégagement de chaleur, d'une saveur un peu sucrée et qui est constituée par un mélange de dextrines différentes, ainsi que le montre la variation des pouvoirs rotatoires correspondant aux produits d'opérations différentes ou même de précipitations fractionnées des dextrines provenant d'une seule opération: ces pouvoirs rotatoires ont varié de $+156°$ à $+207°,5$.

Elles se transforment très difficilement en glucose sous l'action de l'eau et des acides. La transformation sous l'action de l'eau ne paraît pas se produire à froid ; elle est très lente à 100° et à peine commencée au bout de quarante-huit heures. Sous l'action de l'acide sulfurique étendu, elle exige environ une journée à 100°.

L'iode colore en rouge les dextrines dont le pouvoir rotatoire est le plus élevé ; l'intensité de la coloration diminue en même temps que le pouvoir rotatoire ; celles pour lesquelles il est le moins élevé ne sont plus colorées par l'iode.

Elles réduisent la liqueur cupropotassique, et leur pouvoir réducteur est d'autant plus grand que leur pouvoir rotatoire est plus faible, ainsi qu'on peut en juger d'après les résultats suivants, qui représentent les poids de glucose qui réduiraient le même volume de réactif que 100 parties de dextrine :

Pouvoir rotatoire.	Pouvoir réducteur.
156°	28,9
175°,4	11,3
207°,5	5,0

De nouvelles recherches sont nécessaires pour décider si ces dextrines sont identiques ou non à celles obtenues par l'action des acides, ou sous l'influence de la diastase. Mais, quoi qu'il en soit, leur production, en l'absence complète de maltose et de glucose, est digne de remarque au point de vue de l'étude de la constitution de la matière amylacée. D'autre part, cette absence de glucose et de maltose semble montrer que le ferment butyrique détermine la transformation de la fécule en dextrine directement, et non par l'intermédiaire d'une diastase sécrétée par ce ferment organisé, diastase qui devrait, d'après les analogies connues, déterminer la saccharification d'une quantité plus ou moins grande de dextrines.

N° 46. — Sur la fermentation de la fécule par l'action du ferment butyrique ; par M. A. VILLIERS.

J'ai montré dans le mémoire précédent que la fécule de pomme de terre peut, dans des conditions déterminées, fermenter sous l'action du *Bacillus amylobacter*, les produits principaux de cette fermentation étant constitués par des dextrines.

Il se forme en même temps, mais en très petite quantité, soit environ 3 grammes pour 1,000 grammes de fécule, un hydrate de carbone qui se sépare en beaux cristaux radiés, au bout de quelques semaines, dans l'alcool ayant servi à la précipitation des

dextrines. Ces cristaux renferment de l'eau et de l'alcool de cristallisation, la proportion de ce dernier étant très faible, environ 4 0/0. Au contact de l'air, ils deviennent opaques, en perdant de l'alcool et absorbant de l'eau, sans que leur poids varie d'une manière notable. En les dissolvant dans une assez grande quantité d'eau chaude, on obtient par refroidissement de petits cristaux brillants, inaltérables à l'air, dont la composition est représentée par un multiple de la formule $C^{12}H^{10}O^{10} + 3HO$, ainsi que le montrent les résultats suivants, correspondant à la substance hydratée et à la substance desséchée à 110° :

		Trouvé.	Calculé.
I. Substance hydratée..	C.....	37.82	38.10
	H.....	7.10	6.89
II. Substance desséchée.	C.....	44.36	44.44
	H.....	6.18	6.17
Eau de cristallisation.....		14.39	14.29

La substance desséchée est très avide d'eau et reprend au contact de l'air ses trois équivalents, l'absorption étant terminée au bout de un à deux jours, et le poids restant alors invariable. Cette hydratation est assez rapide pour qu'on ne puisse peser la substance sèche au contact de l'air.

Quant aux cristaux formés dans l'alcool, leur composition répond à la formule $(C^{12}H^{10}O^{10})^6.C^4H^6O^2.10HO$, ainsi que le montrent les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Alcool.....	4.08	4.15
Eau de cristallisation.....	8.30	8.12

L'alcool étant dosé d'après la proportion d'acide carbonique obtenue en chauffant les cristaux dans un courant d'oxygène et dirigeant les gaz sur de l'oxyde de cuivre, sur la grille à l'analyse.

Je donnerai ultérieurement les propriétés de ce nouvel hydrate de carbone, que je propose de désigner sous le nom de *cellulosine*, propriétés qui le différencient très nettement des diverses saccharines. J'indiquerai seulement aujourd'hui les caractères suivants :

Cristaux blancs d'une saveur à peine sucrée.

La solubilité dans l'eau à la température ordinaire est très faible, ce qui ne m'a pas permis de déterminer le poids moléculaire par la méthode cryoscopique (100cc d'eau à 15° ne dissolvent pas 1gr,3 de matière sèche). Cette solubilité augmente avec la température (à 70°, 100cc dissolvent 15 à 16 gr.).

Son pouvoir rotatoire est fort élevé ; il est même supérieur à

celui de certaines dextrines qui se forment sous l'action du ferment butyrique. Rapporté à la matière déshydratée, il est égal à $\alpha_D = +159°,42$, valeur qu'il acquiert aussitôt après la dissolution.

Soumis à l'action de la chaleur, il résiste sans fondre aux températures comprises dans l'échelle thermométrique. Si l'on continue à le chauffer, il noircit en se boursouflant.

Il n'est pas fermentescible et ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

Les acides minéraux dilués le transforment complètement à l'ébullition en glucose. Cette transformation est très lente et exige, pour être complète, environ vingt-quatre heures d'ébullition, c'est-à-dire un temps beaucoup plus considérable que la fécule et les dextrines.

Il est sans action sur la phénylhydrazine.

Je me suis assuré qu'il ne préexiste pas dans la fécule, et constitue bien, avec l'acide butyrique, un des produits secondaires de la fermentation de cette dernière, sous l'action du ferment butyrique.

Je signalerai enfin un dernier produit secondaire qui se forme simultanément. La fermentation de la fécule étant terminée, il reste un résidu insoluble, dont la proportion n'est pas constante (en moyenne 5 0/0 de fécule), formé de flocons blancs, amorphes, volumineux, qui, après dessiccation, s'agglutinent entre eux. Ce résidu a la composition de la cellulose, ainsi que j'ai pu le constater par sa combustion, après l'avoir débarrassé, par un lavage à l'eau acidulée, des dextrines et des sels contenus dans l'eau. Il est transformé en glucose par les acides minéraux étendus bouillants; mais cette transformation ne se produit qu'avec une lenteur extrême.

De même que la fécule de pomme de terre, les divers amidons et fécules fermentent, dans les mêmes conditions, sous l'action du ferment butyrique. Les produits résultants ne paraissent pas toujours identiques. Avec un de ces amidons, j'ai pu obtenir deux cellulosines cristallisées distinctes; les dextrines ne sont pas non plus solubles dans tous les cas. Mais je me réserve de donner ultérieurement les résultats de cette étude, ceux que j'ai déjà obtenus indiquant la n on-identité de la matière amylacée des divers amidons et des diverses fécules.

N° 47. — La teinture du coton; par M. Léo VIGNON.

J'ai montré que si l'on immerge la soie, la laine et le coton dans des liqueurs acides, alcalines ou salines de composition connue,

placées dans le calorimètre, on constate qu'il se produit des phénomènes thermiques nets, constants et mesurables (*C. R.*, 10 février, 28 avril 1890).

En ce qui concerne le coton, les mesures thermochimiques effectuées prouvent que ce textile n'accuse que des fonctions chimiques très faibles comparativement à celles des fibres animales.

L'inertie chimique du coton, qui coïncide avec le peu d'aptitudes que possède cette matière à fixer les matières colorantes, présente-t-elle avec ce phénomène un rapport de cause à effet ?

Dans le but d'élucider cette question, j'ai tenté de modifier la molécule du coton, en lui conférant des fonctions chimiques déterminées ; puis, ce point obtenu, j'ai recherché dans quelle mesure les propriétés tinctoriales se trouvaient changées.

Si l'on chauffe en tubes scellés, à des températures comprises entre 100° et 200°, 1 partie de coton avec 4 parties de chlorure de calcium ammoniacal, ou 4 parties d'ammoniaque aqueuse à 22°, on constate qu'une réaction se produit entre les substances en contact. Au bout d'un certain temps, qui peut varier de quelques heures à plusieurs jours, suivant les conditions de l'expérience, la fibre textile, soumise à l'action de l'ammoniaque, donne naissance à un composé qui présente des propriétés chimiques nouvelles, sans avoir perdu pourtant les principales qualités techniques du coton.

La fixation de l'azote sur le coton, dans ces conditions, est mise hors de doute par l'analyse.

Les échantillons de coton soumis à l'action de l'ammoniaque ont été, en effet, lavés à l'eau, mis à macérer dans un peu d'eau acidulée au 1/1000e par l'acide chlorhydrique, rincés jusqu'à neutralisation complète dans l'eau distillée, et finalement séchés à 110°.

Le dosage de l'azote, en opérant sur 0gr,5 de matière, a donné les résultats suivants :

	Azote %.
1er échantillon	1.05
2e —	2.38
3e —	2.86

Les quantités d'azote fixé variant suivant les conditions de l'expérience.

Ces résultats sont en concordance avec les recherches de Schützenberger et de Thénard. Ces savants ont montré, en effet, qu'un grand nombre de substances organiques, sucres, amidon, dextrine, gommes, celluloses, étaient capables de fixer de l'azote sous une autre forme qu'à l'état de sel ammoniacal, lorsqu'on les

chauffe pendant un temps plus ou moins long en présence d'une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque.

La fixation de l'azote sur le coton ayant été obtenue, j'ai cherché à déterminer :

1° Quels changements le coton avait subis dans ses fonctions chimiques ;

2° Si les propriétés absorbantes du coton pour les matières colorantes avaient été modifiées.

Le coton ammoniacal, immergé dans 500 centimètres cubes d'acide sulfurique normal placé dans le calorimètre, a dégagé vers 11-12°, pour 100 grammes de coton supposé sec, $0^{cal},90$.

Dans des recherches précédentes, j'avais obtenu, en agissant dans les mêmes conditions, pour le coton blanchi, $0^{cal},38$, et pour le coton non blanchi, $0^{cal},36$.

Le coton ammoniacal a donc acquis, en fixant de l'azote, des propriétés basiques très nettes.

J'ai recherché ensuite comment se comportait le coton ammoniacal vis-à-vis des matières colorantes à *caractère acide*, en opérant comparativement avec le coton ordinaire.

Deux séries formées d'échantillons de 2 grammes de coton ammoniacal et de coton ordinaire de même provenance initiale, ont été teintes comparativement pendant trente minutes à 90-95° C., dans des bains formés de :

50^{cc} matière colorante à 1^{gr} par litre.
25^{cc} solution aqueuse d'acide sulfurique à 1^{gr} par litre.
1000^{cc} eau.

Les matières colorantes employées ont été l'orangé II, la rocelline, le noir naphtol, différents bleus solubles de rosaniline.

Les teintures étant terminées, les échantillons ont été rincés dans un courant d'eau froide, puis séchés dans des doubles de papier buvard.

En comparant entre eux après teinture les échantillons de coton ordinaire et de coton ammoniacal, on constate que les premiers sont faiblement teintés, tandis que le coton ammoniacal a absorbé en proportions considérables les matières colorantes acides sur lesquelles on a expérimenté.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 48. — Sur la formation des laques colorées ; par M. Léo VIGNON.

On sait que certains oxydes métalliques, tels que l'étain, le plomb, l'aluminium, possèdent la propriété de fixer les matières

colorantes en formant des laques. C'est là un phénomène analogue à la teinture des textiles.

Comme suite aux recherches que j'ai entreprises sur l'étude thermochimique des textiles et la teinture du coton (*C. R.*, 10 et 28 février et 2 mars 1891), j'ai déterminé s'il existait un rapport entre la présence de la fonction acide ou basique dans les oxydes métalliques et la fixation des matières colorantes.

A ce point de vue, j'ai étudié la formation des laques colorées obtenues avec l'oxyde stannique possédant un caractère très net, et la safranine, matière colorante basique.

L'oxyde stannique offre cette particularité remarquable que, par des polymérisations successives, il est capable de subir une série de condensations en fournissant des corps dont les fonctions acides sont décroissantes.

J'ai étudié en détail ces polymérisations (*C. R.*, 20 mai 1889) et montré qu'elles correspondent à une série

$$SnO^3H^2, \quad Sn^2O^5H^2.H^2O, \quad \ldots, \quad Sn^nO^{2n+1}H^2.(H^2O)^{n-1}.$$

Il était intéressant de rechercher comment se comporteraient vis-à-vis des matières colorantes basiques les oxydes dans lesquels la fonction acide diffère.

Je me suis adressé à l'acide stannique soluble et à l'acide métastannique, les fonctions acides de ces deux corps étant caractérisées et mesurées par leur chaleur de dégagement avec la soude.

Ces acides dégageaient, pour un même poids d'anhydride SnO^2 contenu dans leur molécule et pour la réaction :

$$SnO^2 \text{ étendu} + 4KOH \text{ dissous.}$$

Acide stannique	32,7
Acide métastannique	2,3

Le rapport $\frac{32,7}{2,3}$ peut être pris comme mesure des intensités relatives des fonctions acides particulières à ces deux oxydes.

J'ai préparé deux bains spéciaux A et B pour la formation de laques colorées avec ces deux acides stanniques.

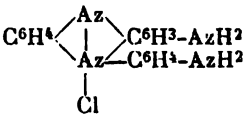
A. *Acide stannique correspondant à* 1gr SnO^2.

Solution de sulfate de sodium à 10 0/0	50cc
Solution de safranine à 1gr par litre	50

B. *Acide métastannique séché à l'air correspondant à* 1gr SnO^2.

Solution de sulfate de sodium à 10 0/0	50cc
Solution de safranine à 1gr par litre	50

La safranine employée était de la phénosafranine pure



On a fait bouillir chacun de ces bains pendant un quart d'heure, puis on a filtré pour recueillir les précipités ; ceux-ci ont été lavés jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées.

La liqueur filtrée et les eaux de lavage provenant de la filtration de chaque bain ont été mélangées et amenées avec de l'eau distillée à un volume de 500 centimètres cubes. On a comparé entre eux les précipités : *la laque obtenue avec l'acide stannique était fortement colorée en rouge ; la laque provenant de l'acide métastannique était blanche, à peine teintée de rose.*

D'autre part, on a évalué la quantité de safranine restant dans les eaux provenant de chaque bain, en procédant par comparaison colorimétrique avec une solution type T formée de

T. Safranine à 1gr par litre	50cc
Solution de sulfate de sodium à 10 0/0	55
Eau distillée	400

On a trouvé les équivalences suivantes :

50cc A = 18cc T amenés à 50cc avec de l'eau distillée.
50cc B = 50cc T.

Ainsi donc, le bain B renferme sensiblement toute la safranine initiale, tandis que le bain A n'en contient plus que 36 0/0. Nous sommes donc en droit de dire que l'acide stannique s'est combiné à 64 0/0 de la safranine dissoute dans le bain, tandis que l'acide métastannique n'en a fixé aucune partie.

Ces expériences montrent l'absorption d'une matière colorante basique coïncidant avec l'existence, dans la substance absorbante, de propriétés acides intenses ; quand celles-ci s'atténuent, le pouvoir absorbant s'affaiblit et disparaît.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 49. — Influence de l'acide fluorhydrique et des fluorures sur l'activité de la levure ; par le Dr J. EFFRONT.

Après avoir étudié l'action de l'acide fluorhydrique et des fluorures sur les ferments lactiques et butyriques et sur la diastase, nous allons examiner quelle est l'influence que l'acide et ses sels

solubles exercent sur la puissance qu'a la levure de faire fermenter les liquides sucrés.

Dans les expériences instituées en vue d'élucider cette question nous nous sommes servi d'une dissolution de sucre de canne dans de l'eau distillée marquant 10° Balling. Seize échantillons de deux litres ont été additionnés chacun de 30 grammes de levure pressée provenant de l'usine Springer. Quatorze de ces échantillons ont reçu des quantités différentes d'acide fluorhydrique ou de fluorure de potassium, les deux autres ont servi de témoins. Tous ont été chauffés au bain-marie à 30° pendant trois jours.

Pour suivre la marche de la fermentation, nous avons, à différents intervalles, déterminé le sucre dans les liquides en prélevant des portions égales, chassant l'alcool par ébullition et prenant la densité des portions ramenées au volume primitif.

Les résultats de ces déterminations nous ont démontré que l'acide fluorhydrique exerce une influence défavorable sur l'activité de la levure. L'échantillon additionné de 3 milligrammes d'acide fluorhydrique par 100 centimètres cubes de liquide, contenait après trois jours, 6,6 de sucre, tandis que les échantillons témoins accusaient respectivement 3,7 et 3,8 de sucre. A la dose de $5^{mgr},5$ par 100 centimètres cubes, l'acide fluorhydrique arrête complètement l'action de la levure.

Tout autre est l'influence du fluorure de potassium sur la levure : l'activité de celle-ci augmente avec la dose de ce sel. Le maximum d'effet a été produit par $5^{mgr},5$ KFl par 100 centimètres cubes après trois jours de fermentation. Nous avons trouvé dans l'échantillon qui avait reçu cette dose 2.1 de sucre, tandis que les échantillons témoins en contenaient encore 3.8.

Passé cette dose, la puissance de la levure commence à s'affaiblir. Avec 7 milligrammes KFl, la marche de la fermentation a été la même que dans les échantillons témoins. Les doses de 10 et 12 milligrammes ralentissent considérablement la fermentation.

L'action favorable du fluorure de potassium ne pourrait-elle pas être due à la présence du potassium plutôt qu'à celle du fluor ?

Pour résoudre cette question, nous avons répété les mêmes expériences en nous servant d'une solution de sucre dans de l'eau *ordinaire*. Les résultats obtenus ont été très intéressants.

La même dose d'acide fluorhydrique qui, dans une dissolution de sucre de canne dans l'eau distillée, arrêtait complètement la fermentation, à savoir, $5^{mgr},5$, a laissé la fermentation à peu près suivre sa marche normale dans une dissolution de sucre dans l'eau

ordinaire. Dans l'eau distillée un demi-milligramme d'acide fluorhydrique est déjà nuisible à la levure, tandis que dans l'eau ordinaire 2 et 3 milligrammes d'acide augmentent sensiblement son action.

L'action du fluorure de potassium est à peu près la même dans l'eau distillée que dans l'eau ordinaire. Mais il est à remarquer qu'un excès de ce sel produit moins de trouble dans la fermentation dans l'eau ordinaire que dans l'eau distillée. Une addition de 5^{mgr},5 de sel a laissé, après trois jours de fermentation, 1,8 de sucre non transformé, tandis que l'échantillon témoin en a conservé 2,5. La dose de 7 milligrammes excite encore l'action de la levure dans l'eau ordinaire et affaiblit considérablement la fermentation dans l'eau distillée.

La différence que nous constatons dans l'action de l'acide fluorhydrique suivant le milieu dans lequel il se trouve nous prouve que l'influence favorable du fluorure de potassium sur la fermentation doit être attribuée au fluor et non au métal. En réalité, l'action du fluorure de potassium dans l'eau distillée est presque semblable à celle de l'acide fluorhydrique dans l'eau ordinaire, ce qu'il faut évidemment attribuer au fluorure de calcium formé et dissous dans la solution sucrée.

Nous avons vu que des doses relativement faibles de fluorures, 10 à 12 milligrammes, affaiblissent sensiblement la puissance de la levure. Ce fait, à notre avis, est dû à l'action décomposante des fluorures sur les sels contenus dans la levure. La décomposition de ces derniers aurait-elle pour effet de priver les cellules de levure d'un élément nutritif, et par suite, d'affaiblir leur force?

L'action nuisible de l'acide fluorhydrique dans l'eau distillée serait-elle déterminée par la même cause? Si cette manière de voir répond à la réalité des faits, les résultats devront être tout autres dans les fermentations où la levure aura de la nourriture en excès. Dans ce cas, on pourra employer des doses relativement grandes de fluorures ou d'acide fluorhydrique sans nuire à la fermentation.

Dans les expériences que nous avons faites pour mettre ce point en lumière, nous nous sommes servi d'une solution de sirop de maltose du commerce dont voici la composition :

Eau	25.21
Maltose	62.91
Dextrine	7.00
Calcium	0.63
Acide phosphorique	0.32
Matières albuminoïdes	2.87
Substances diverses	1.03
	100.00

La solution de ce sirop est un milieu très favorable à l'action de la levure, grâce à la présence d'acide phosphorique, de sels et de matières albuminoïdes.

A diverses portions de cette solution, amenée à 20°,6 Balling, nous avons ajouté des doses différentes d'acide fluorhydrique et de fluorure de potassium et la même quantité de levure qui s'élevait à 10 grammes par litre de liquide. Nous avons opéré la fermentation pendant trois jours à la température de 30°, et au bout de ce temps nous avons déterminé dans chaque portion la densité du moût fermenté, l'acidité et l'alcool formé.

Il résulte de cette série d'expériences que les fluorures et l'acide fluorhydrique agissent différemment sur la levure suivant le milieu dans lequel on opère. 10 milligrammes de fluorure de potassium provoquent un arrêt sensible dans la fermentation d'une solution de sucre, tandis qu'en présence d'un excès de matières nutritives on peut aller jusqu'à 50 milligrammes de ce sel avec un excellent résultat : dans l'échantillon qui avait reçu cette dose, le rendement alcoolique a été de 9,4, tandis que l'échantillon témoin n'a fourni que 7,1. Il en est de même pour l'acide fluorhydrique. L'échantillon additionné de 10 milligrammes de cet acide a fourni 9,4 d'alcool (échantillon témoin, 7,1). Nous avons vu plus haut que dans une solution de sucre de canne un demi-milligramme d'acide affaiblit sensiblement, et $5^{mgr},5$ arrêtent complètement la fermentation.

Au point de vue industriel, ces résultats ont un intérêt particulier : on sait que les matières amylacées et les mélasses contiennent toujours une nourriture abondante pour la levure. Par conséquent il est à prévoir que l'emploi de l'acide fluorhydrique et des fluorures sera très favorable à la production d'alcool.

Dans les expériences que nous venons de résumer brièvement, nous avons employé 10 grammes de levure par litre de moût. Cette dose est supérieure à celle qui est employée dans l'industrie. Il nous a paru intéressant d'étudier l'action des fluorures et de l'acide fluorhydrique en présence de quantités moins fortes de levure.

Une solution de sirop de maltose marquant 22° Balling a été divisée en 35 portions arrangées en quatre séries. Celles-ci ont reçu respectivement 1, 2, 3 et 4 grammes de levure par litre. Dans chaque série, toutes les portions de moût, sauf une qui servait de témoin, ont été additionnées de quantités différentes de fluorure de potassium. La fermentation a été opérée à 30°.

Le sirop de maltose contenait 2,5 0/0 de matières albuminoïdes,

3.4 0/0 de matières salines, 45 0/0 de dextrine et 49.1 0/0 de maltose. Pour nous rendre compte de la marche de la fermentation nous avons déterminé, le quatrième et le sixième jour, la densité, l'acidité du moût et la quantité d'alcool dans chaque portion.

Nous avons constaté que, dans les portions témoins de chaque série, la quantité d'alcool formé a diminué graduellement avec les doses de levure :

4gr	de levure par litre	ont donné...	7.4	d'alcool	0/0
3gr	—	— ...	6.2	—	
2gr	—	— ...	5.8	—	
1gr	—	— ...	4.4	—	

Par l'addition de fluorure de potassium au moût, la diminution de la quantité de levure exerce une influence beaucoup moins grande sur le rendement en alcool. Si nous prenons les portions qui ont fourni les meilleurs résultats, nous trouvons :

4gr	de levure par litre	ont donné...	9.4	d'alcool	0/0
3gr	—	— ...	9.4	—	
2gr	—	— ...	8.7	—	
1gr	—	— ...	7.3	—	

Nous pouvons donc dire que les fluorures augmentent l'activité de la levure quand celle-ci est en excès et qu'ils produisent le maximum d'effet lorsqu'on emploie des quantités insuffisantes de levure.

N° 50. — Sur l'application du sulfure de manganèse comme matière colorante; par MM. Ph. de CLERMONT et H. GUIOT.

Nous proposons d'employer le sulfure de manganèse vert déshydraté comme matière colorante. Ce corps, qu'on obtient si facilement avec les résidus de manganèse, leur donnerait ainsi une valeur que souvent ils n'ont pas.

Voici les essais que nous avons faits jusqu'à ce jour dans ce sens et qui nous ont donné des résultats favorables.

Aussitôt que nous eûmes publié la note sur le sulfure de manganèse (voir *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. **27**, p. 353, année 1877, 1er semestre), nous nous sommes occupé de l'application de ce sulfure à la peinture ; voulant circonscrire nos efforts, nous n'en avons cherché que l'application aux papiers peints. Il nous a semblé de prime abord que son emploi pour les toiles peintes rencontrerait quelques obstacles à cause de la cherté du mordant d'albumine qu'il serait nécessaire d'employer.

Nous rapporterons ici les deux séries d'essais qui ont été faits : les premiers se rapportent à la préparation du sulfure, et les seconds à son application industrielle.

1° Le sulfure de manganèse, qui se produit lorsqu'on verse du sulfure d'ammonium dans du chlorure de manganèse, est couleur de chair ; à la longue ou à l'ébullition, il passe au vert. Si on filtre ce sulfure vert, qu'on le lave et qu'on le sèche, on obtient une poudre verte des plus altérables, s'oxydant à l'air avec la plus grande facilité à la température ordinaire et surtout à 100°.

Nous avons donc cherché à le rendre stable et à lui donner de la résistance aux divers agents destructeurs ; nous avons atteint ce but en enlevant l'eau d'hydratation au sulfure vert ; à cet effet, nous le chauffons dans un courant de gaz hydrogène sulfuré, ou acide carbonique ou ammoniac, à une température modérée. Nous opérions généralement en mettant le sulfure lavé et rapidement comprimé dans un tube de terre cuite chauffé sur une grille à analyse ; au bout de peu de temps, l'opération était achevée ; nous laissions refroidir le tube en continuant à faire passer le gaz, et après refroidissement complet, nous défournions le sulfure vert, qui était devenu stable et inaltérable à l'air. Le sulfure couleur de chair donne les mêmes résultats que le sulfure vert ; toutefois, il nous a paru préférable, sous le rapport de la qualité du produit, de faire passer, au moyen de l'ébullition, le sulfure du rose au vert avant de calciner.

C'est en suivant ce procédé que nous avons pu préparer plusieurs kilogrammes de sulfure vert qui ont servi à diverses expériences. Le gaz dont nous faisions usage de préférence, à cause de son bas prix de revient, était l'acide carbonique.

2° M. Ivan Zuber, à Rixheim, en Alsace, a bien voulu faire des essais sur papier peint avec le produit que nous lui avions adressé. Le vert se pulvérise bien, résiste à la lumière solaire sans s'altérer, et appliqué sur papier, il donne des nuances couleur feuille morte. M. Zuber a fait préparer plusieurs rouleaux de beau papier peint avec le vert et avec des mélanges de vert et de craie de Meudon (1).

Nous pensons aussi qu'il serait facile de faire usage de ce vert pour la peinture à l'huile ; les quelques essais que nous avons faits

(1) Ces rouleaux sont mis sous les yeux des membres de la Société chimique, dans la séance de chimie industrielle du mercredi 4 février 1894. Il est à remarquer que ces papiers, fabriqués en 1877, n'ont subi aucune altération depuis ce moment.

nous-mêmes nous prouvent que la couleur couvre bien et qu'elle résiste à tous les agents atmosphériques, ainsi qu'à la lumière solaire, sans altération aucune.

Nous ne doutons pas qu'entre des mains d'habiles fabricants, il ne soit possible de préparer à bon compte le sulfure de manganèse et de créer ainsi une nouvelle application du manganèse à l'art et à l'industrie.

N° 51. — Sur la formation des isopurpurates; par M. Raoul VARET.

Hlasinetz a montré qu'en chauffant l'acide picrique avec du cyanure de potassium dissous dans l'eau, on obtient de magnifiques matières colorantes rouges dues à la formation d'isopurpurate de potassium. D'après ce savant, l'équation de la réaction est la suivante :

$$C^6H^2(AzO^2)^3OH + 3CAzK + 3H^2O = C^8H^4Az^5O^6K + CO^2 + AzH^3 + 2KHO.$$

Il m'a paru intéressant d'étudier l'action des cyanures métalliques proprement dits (zinc, cuivre, mercure, argent) sur l'acide picrique et les picrates, afin de savoir quels sont ceux d'entre eux qui sont susceptibles d'entrer en réaction et de déterminer les conditions qui règlent la formation des isopurpurates.

I. (*a*) *Cyanure de zinc et acide picrique.* — On projette du cyanure de zinc par petites quantités dans une solution aqueuse d'acide picrique maintenue à l'ébullition. Il y a dégagement d'acide cyanhydrique et formation de picrate de zinc, sur lequel réagit l'excès de cyanure de zinc. On chauffe pendant trente-six heures, en ayant soin d'ajouter de l'eau de temps en temps, afin de remplacer celle qui s'évapore. La liqueur, d'abord jaune, prend une teinte de plus en plus rouge. On filtre pour séparer les produits insolubles, et on lave à l'eau bouillante le précipité retenu par le filtre. La liqueur obtenue, évaporée doucement au bain-marie, laisse déposer des cristaux rouges, formés par un mélange d'isopurpurate de zinc et d'isopurpurate d'ammoniaque. Quelquefois on obtient ces deux sels à l'état de combinaison, mais ce dernier corps ne peut pas être reproduit à volonté.

La formation d'isopurpurate d'ammoniaque résulte de la substitution de l'ammoniaque qui prend naissance dans la réaction à l'oxyde de zinc du picrate. Les quantités respectives du sel de zinc et du sel d'ammoniaque formés dépendent du temps pendant lequel on maintient à l'ébullition le mélange de picrate et de cyanure, les produits secondaires de la réaction réagissant sur l'iso-

purpurate de zinc pour le décomposer avec mise en liberté d'ammoniaque.

(*b*) *Cyanure de zinc et picrate d'ammoniaque.* — Quand on maintient à l'ébullition, dans les conditions précédemment indiquées, du cyanure de zinc avec une solution de picrate d'ammoniaque, on obtient seulement de l'isopurpurate d'ammoniaque ; il n'y a pas formation d'isopurpurate de zinc.

II. *Cyanure de mercure.* — Quand on chauffe du cyanure de mercure avec une solution d'acide picrique, on constate qu'il ne se dégage pas d'acide cyanhydrique et qu'il ne se forme pas d'isopurpurate.

Il en est de même avec les picrates d'ammoniaque, de potassium, de baryum et de strontium. Avec ces derniers, il y a précipitation de baryte ou de strontiane et formation de combinaisons résultant de l'union du cyanure de mercure et de l'acide picrique avec le picrate de baryum ou avec celui de strontium.

III. *Cyanure d'argent.* — Le cyanure d'argent ne réagit pas sur l'acide picrique ou le picrate de potasse pour donner des isopurpurates.

IV. *Cyanure de cuivre.* — Le cyanure de cuivre, chauffé avec de l'acide picrique, ne fournit pas d'isopurpurate ; il prend seulement une teinte verte très vive qui disparaît quand on le lave avec de l'eau. Il y a probablement formation d'une combinaison très instable.

En résumé, on voit :

1° Que les cyanures d'argent, de mercure et de cuivre ne réagissent pas sur l'acide picrique ou les picrates pour donner des isopurpurates ;

2° Le cyanure de zinc, au contraire, réagit, mais bien plus lentement que les cyanures alcalins. Avec le picrate d'ammoniaque, il donne de l'isopurpurate d'ammoniaque ; avec l'acide picrique, il donne un mélange d'isopurpurate de zinc et d'isopurpurate d'ammoniaque.

L'examen des données thermochimiques montre que l'acide picrique déplace l'acide cyanhydrique des cyanures susceptibles de donner des isopurpurates (cyanures alcalins, alcalino-terreux, cadmium, zinc). C'est le contraire qui a lieu, d'après ces mêmes données, pour les cyanures de cuivre, de mercure, d'argent.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les crésylène-uréthanes et oxaméthanes ; H. SCHIFF et **A. VANNI** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1817). — La crésylène-uréthane décrite autrefois par Lussy (*D. ch. G.*, t. **7**, p. 1263) se forme en ajoutant petit à petit du chlorocarbonate d'éthyle à une dissolution alcoolique de crésylène-diamine. La diuréthane se dépose sous forme cristalline ; par évaporation de la liqueur-mère on obtient un mélange des chlorhydrates de crésylène-diamine et de crésylène-semi-uréthane.

Crésylènediuréthane $C^7H^6(AzH.CO.OC^2H^5)^2$. — Ce corps fond 137° ; il est très stable ; l'ammoniaque alcoolique ne l'attaque pas à 140°.

Chauffé directement avec de l'aniline, il fournit comme produit principal de la diphénylurée. Avec le phénylsénévol en solution alcoolique, il se produit une réaction compliquée, avec formation de *phénylsulfo-uréthane* $CS<^{AzH.C^6H^5}_{O.C^2H^5}$ à côté d'autres substances.

Crésylène-semi-uréthane $C^7H^6<^{AzH.COOC^2H^5}_{AzH^2}$. — Le chlorhydrate, dont on a indiqué plus haut le mode de formation, est précipité par la potasse ; la séparation de la crésylènediamine s'effectue au moyen de cristallisations dans l'alcool étendu. On obtient la semi-uréthane cristallisée en aiguilles aplaties, fusibles à 90-91°, très solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau. Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau et fournit un chloroplatinate bien cristallisé.

La semi-uréthane, chauffée avec une dissolution alcoolique de phénylsénévol, fournit de la sulfo-carbanile-crésylène-uréthane $C^7H^6<^{AzH.COOC^2H^5}_{AzH.CS.AzH.C^6H^5}$ qui cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 154-155°.

Il se forme en même temps de la diphénylsulfourée à côté d'autres substances.

Crésylène-oxaméthane. — Dans la préparation de la crésylène-oxaméthane, d'après Tiemann (*D. ch. G.*, t. **8**, p. 222), on peut isoler des eaux-mères un corps fusible à 130°, constitué par la crésylène-dioxaméthane $C^7H^6(AzH.C^2O^2\text{-}OC^2H^5)^2$. Si dans la préparation de ce composé on se sert d'alcool à 90-95 0/0, il se forme, par une ébullition prolongée, l'acide amidocrésyloxamique $C^7H^6<^{AzH^2}_{AzH.CO.COOH}$, corps fusible à 222-224° et très peu soluble dans l'alcool.

En chauffant une dissolution de crésylène-oxaméthane dans l'alcool absolu avec du phénylsénévol, on obtient un corps ayant pour formule $C^7H^6<^{AzH.C^2O^2.OC^2H^5}_{AzH.CS.AzH.C^6H^5}$ et fusible à 154-155°. Il se forme en même temps un dérivé provenant du premier par perte d'alcool

$$C^7H^6<^{AzH.C^2O^2}_{AzH.CS}>Az.C^6H^5.$$

Ce dernier constitue une poudre cristalline, fusible à 198°. Enfin on obtient encore un corps cristallisé en lamelles brillantes, fusibles à 136-138°, dont la composition n'a pu être établie avec certitude. G. DE B.

Sur quelques dérivés des amines aromatiques; C. PAAL et **G. OTTEN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2587). — En faisant agir le chlorure de butyryle sur l'acétanilide sodée $C^6H^5.AzNa.CO.CH^3$, il se forme de la butyranilide

$$C^6H^5AzH.CO.C^3H^7.$$

Le chlorure de benzoyle transforme d'une manière analogue la formanilide et l'acétanilide sodée en benzanilide $C^6H^5AzH\text{-}COC^6H^5$.

Dans ces deux cas, il y a donc élimination du radical acide le plus simple.

L'éther chlorocarbonique détermine le même déplacement; il agit, en effet, sur l'acétanilide sodée en la transformant en phényluréthane $C^6H^5.AzH.COOC^2H^5$.

L'éther chloromalonique $Cl.CH<^{CO.OC^2H^5}_{COOC^2H^5}$ réagit de même sur les composés sodés de la formanilide, de l'acétanilide et de la butyranilide avec formation d'un seul et même corps, le dicarbine-tétracarbonate d'éthyle $\begin{matrix} C<^{COOC^2H^5}_{COOC^2H^5} \\ \| \\ C<^{COOC^2H^5}_{COOC^2H^5} \end{matrix}$.

En même temps on régénère l'anilide qui a servi comme point de départ.

En revanche, l'étude des produits dérivés du chloro-acétate d'éthyle $ClCH^2.COOC^2H^5$ et du bromopropionate d'éthyle $CH^3.CHBr.COOC^2H^5$ a donné des résultats intéressants; la réaction dans ce cas est normale; le sodium des anilides sodées s'empare de l'halogène, et le reste de l'éther s'unit à l'azote de l'anilide. On a ainsi pu préparer les corps décrits dans les pages suivantes.

Formanilido-acétate d'éthyle $C^6H^5\text{-}Az<^{COH}_{CH^2.CO.OC^2H^5}$. — On fait agir le chloro-acétate d'éthyle sur la formanilide sodée suspendue dans la benzine. La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur. On lave à l'eau et on mêle avec le carbonate de potassium; on évapore la benzine et on soumet le résidu à la distillation fractionnée. A 290-295°, il passe un corps liquide en quantité théorique constitué par le formanilido-acétate d'éthyle.

Cet éther se décompose au contact de la potasse alcoolique en fournissant un sel potassique peu soluble dans l'excès d'alcali, d'où l'acide chlorhydrique précipite l'acide formanilido-acétique en petits cristaux fusibles à 123-124°, solubles dans l'eau bouillante, l'éther, l'alcool et l'acide acétique.

Le *sel sodique* $C^9H^8AzO^3Na$ forme des cristaux hygroscopiques, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Acétanilido-acétate d'éthyle $C^6H^5Az<^{COCH^3}_{CH^2COOC^2H^5}$. — Ce corps se forme en faisant agir le chloroacétate d'éthyle sur l'acétanilide sodée en suspension dans la benzine. Il cristallise à une basse température en lamelles volumineuses, bouillant à 298-300°.

Acide acétanilido-acétique $C^6H^5Az<^{COCH^3}_{CH^2COOH}$. — Ce corps se prépare comme le dérivé formylique correspondant. Il cristallise en aiguilles fusibles à 190-191°. Il a été préparé il y a quelques années par M. Rebuffat en traitant l'acide anilidoacétique par l'anhydride acétique. Traité par un mélange de perchlorure et d'oxychlorure de phosphore, il fournit un corps fusible à une température élevée, cristallisant en aiguilles, contenant du chlore et du phosphore et constitué probablement par un éther chlorophosphorique.

Le *sel sodique* $C^{10}H^{10}AzO^3Na$ est très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* $(C^{10}H^{10}AzO^3)^2Ba + 3H^2O$ cristallise en aiguilles.

Le *sel de cuivre* $(C^{10}H^{10}AzO^3)^2Cu$ constitue un poudre verte.

Acide acétanilido-acétique monobromé

$$C^6H^4BrAz\begin{cases}COCH^3\\CH^2.CO^2H\end{cases}.$$

— On l'obtient en ajoutant l'acide à du brome en excès; par cristallisation dans l'acide acétique, on obtient des aiguilles blanches, fusibles à 176-177°.

Les acides formanilido- et acétanilido-acétique, ainsi que leurs sels, n'ont pas d'action physiologique comme l'acétanilide.

Acide acétoparatoluide-acétique $CH^3.C^6H^4Az\begin{cases}COCH^3\\CH^2CO^2H\end{cases}$. — On fait agir le chloro-acétate d'éthyle sur le composé sodé de l'acétoparatoluide et on saponifie le produit de la réaction par la potasse alcoolique.

L'acide cristallise dans l'eau bouillante en lamelles volumineuses, insolubles dans la ligroïne, solubles dans l'éther acétique bouillant et dans l'alcool, fusibles à 174-175°. Le *sel sodique* $C^{11}H^{12}AzO^3Na + 3H^2O$ cristallise en lamelles très solubles dans l'eau.

Acide α-formanilidopropionique $C^6H^5Az\begin{cases}COH\\CH\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}\end{cases}$. — L'α-bromopropionate d'éthyle agit avec lenteur sur la formanilide sodée. Le produit de la réaction, saponifié par la potasse alcoolique et acidifié, donne des flocons cristallins, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther. On obtient ainsi des prismes volumineux incolores; le *sel de baryum* est une poudre cristalline, soluble dans l'eau, ayant pour formule $(C^{10}H^{10}AzO^3)^2Ba + H^2O$.

α-Acétanilidopropionate d'éthyle $C^6H^5.Az\begin{cases}COCH^3\\CH\begin{cases}CH^3\\COOC^2H^5\end{cases}\end{cases}$. — On fait agir l'α-bromopropionate d'éthyle sur l'acétanilide sodée; on obtient une huile jaune, bouillant à 294-298° qui, saponifiée par la potasse alcoolique, fournit l'*acide α-acétanilidopropionique*, qui cristallise dans l'eau en aiguilles incolores. Le *sel de sodium* cristallise en lamelles solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation $C^{11}H^{12}AzO^3Na + 3H^2O$.

Action de l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle sur les dérivés sodés de la formanilide et de l'acétanilide. — L'action est très lente; il se régénère de grandes quantités d'anilide; par saponification avec la potasse alcoolique, on obtient un corps doué de propriétés basiques répondant à la formule C^6H^6Az, qui cristallise dans l'alcool

étendu en aiguilles jaunes, fusibles à 130-132° et dont la constitution n'a pu être établie. Le β-iodopropionate d'éthyle et le chloro-acéto-acétate d'éthyle agissent d'une manière analogue sur la formanilide et l'acétanilide sodées. On obtient une certaine quantité du corps fusible à 130-132°. G. DE B.

Sur la phénylsuccinazone ; G. CIAMICIAN et **C. U. ZANETTI** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1784). — En traitant la succinaldoxime par la phénylhydrazine, les auteurs ont obtenu, il y a quelque temps, un corps ayant pour formule $C^{16}H^{18}Az^4$, qu'ils ont envisagé comme la diphényldihydrazone de l'aldéhyde succinique (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1968). Pour préparer ce produit de condensation, que les auteurs nomment maintenant *phénylsuccinazone* ou plus simplement encore *succinazone*, il n'est pas nécessaire de chauffer à 210° le dioxime avec la phénylhydrazine. Il suffit de chauffer légèrement jusqu'à commencement de coloration jaune, une disolution de 1 p. de dioxime dans 50 p. d'eau avec cinq parties de phénylhydrazine, dissoute dans l'acide acétique étendu. Par le refroidissement, le liquide se prend en masse ; on filtre et on fait cristalliser dans l'alcool étendu. La succinazone ainsi obtenue fond à 124-125° et est parfaitement pure. Traitée à froid par l'acide chlorhydrique concentré, la succinazone fournit une base ayant pour formule $C^{20}H^{20}Az^4$, qui cristallise dans l'éther acétique en aiguilles blanches, fusibles à 184-185°. Ce corps se forme aux dépens de la succinazone par élimination d'une molécule de phénylhydrazine. Les auteurs en poursuivent l'étude. G. DE B.

Sur quelques dérivés de l'acide benzidine-méta-monosulfonique ; A. ZEHRA (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3459). — L'acide benzidinemonosulfonique s'obtient comme un corps intermédiaire dans la préparation du dérivé disulfoné. Sa formule de structure est la suivante :

$$\begin{array}{l} {}_{(1)}C^6H^3.AzH^2_{(4)}SO^3H_{(3)} \\ \quad | \\ {}_{(1)}C^6H^4AzH^2_{(4)} \end{array}.$$

Diacétylbenzidine-méta-monosulfonate de sodium

$$\begin{array}{l} C^6H^3(AzH.COCH^3)(SO^3Na) \\ | \\ C^6H^4.AzH.CO.CH^3 \end{array}.$$

Ce corps se forme en chauffant l'anhydride acétique avec le sel

sodique de l'acide benzidinesulfonique. Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles soyeuses, incolores, peu solubles dans l'eau froide. Traité en dissolution dans cinq parties d'acide sulfurique concentré par un mélange d'acides sulfurique et nitrique, il fournit un *acide dinitrosulfoné*

$$\begin{array}{l} {}_{(1)}C^6H^2(AzH.CO.CH^3)_{(4)}(AzO^2)_{(5)}(SO^3H)_{(3)} \\ \quad\;\; | \\ {}_{(1)}C^6H^3(AzH.CO.CH^3)_{(4)}(AzO^2)_{(5)} \end{array},$$

de couleur orangée, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le *sel de potassium* $C^{16}H^{13}Az^4O^9SK$ cristallise en petites aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante.

Acide métadinitrobenzidine-métasulfonique. — Le corps précédent, chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique étendu, dégage de l'acide acétique. On filtre le corps obtenu, qui constitue une masse rouge cristalline, soluble dans les acides minéraux. Le *sel de potassium* cristallise en aiguilles d'un rouge clair, peu solubles dans l'eau bouillante. Les sels de sodium et d'ammonium jouissent de propriétés analogues.

Le nitrite de sodium transforme ce dérivé dinitré en un *dérivé tétrazoïque* soluble en jaune dans l'eau, qui se combine au β-naphtol et à ses dérivés sulfonés pour fournir des matières colorantes allant du rouge-grenat au violet-noir.

Acide métadiamidobenzidine-métasulfonique

$$\begin{array}{l} {}_{(1)}C^6H^2(AzH^2)_{(4)}(AzH^2)_{(3)}(SO^3H)_{(5)} \\ \quad\;\; | \\ {}_{(1)}C^6H^3(AzH^2)_{(4)}(AzH^2)_{(3)} \end{array}.$$

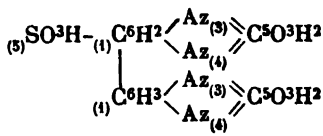
On obtient ce corps en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le dérivé nitré ; on filtre, et on redissout dans l'eau ; on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré et on précipite le chlorhydrate par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi des flocons blancs, formés d'aiguilles microscopiques peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et doués d'une grande stabilité. Le sulfate jouit de propriétés analogues. Ces sels sont solubles dans les alcalis ; par addition de potasse caustique concentrée le sel potassique se précipite en petits cristaux.

Le chlorure de platine oxyde le dérivé diamidé sans fournir de chloroplatinate. Avec l'acide picrique on obtient un *picrate* cristallisant en petites aiguilles d'un jaune clair, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le nitrite de sodium fournit un corps jaune floconneux, cons-

titué probablement par une *azimide*. Le chlorure ferrique colore une dissolution de la diamine avec formation d'un corps noir insoluble.

Action de l'acide croconique sur l'acide métadiamido-benzidine-métasulfonique. — On obtient une azine, ayant pour formule



en ajoutant une dissolution chaude de croconate de potassium à la dissolution acide de la diamine.

L'azine est cristalline, noire, peu soluble dans l'eau bouillante et douée d'éclat métallique. Le sel de baryum est complètement insoluble. G. DE B.

Sur des isomères dans le groupe du stilbène ; P. WALDEN et **A. KERNBAUM** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1958). — *Préparation du p.-dinitrostilbène*

$$AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH=CH\text{-}C^6H^4\text{-}AzO^2.$$

A une dissolution de 50 grammes de chlorure de paranitrobenzyle dans 150 grammes d'alcool à 98 0/0, on ajoute une dissolution de 17,5 grammes de potasse caustique dans un mélange de 15 grammes d'eau et 60 grammes d'alcool. L'addition se fait à froid et avec lenteur, de manière à éviter une trop forte élévation de température. On laisse refroidir ; il se dépose des cristaux jaunâtres ; on filtre, on lave à l'eau bouillante pour éliminer le chlorure de potassium formé dans la réaction et on lave ensuite à l'alcool étendu et bouillant. Le résidu renferme deux dinitrostilbènes physiquement isomériques. L'un fond à 280-285° ; l'autre à 210-216°. Le premier est plus soluble que le second dans l'éther, l'alcool et la ligroïne ; l'isomère fusible à 210-216° est plus soluble que l'autre dans l'acétone, la benzine et le chloroforme.

En même temps que ces corps, les auteurs ont obtenu de petites quantités d'une substance plus riche en oxygène, cristallisant dans la benzine en petites lamelles brillantes, d'un jaune clair et fusibles à 165-174°. G. DE B.

Recherches sur les acides naphtoïques ; A. G. EKSTRAND [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2), t. **42**, p. 273-305]. — *Dérivés de l'acide β-naphtoïque.* — On peut effectuer la nitration

de l'acide β-naphtoïque, soit en ajoutant un excès d'acide nitrique fumant à une solution acétique chaude de l'acide, soit en traitant directement l'acide par le double de son poids d'acide nitrique ($d = 1,42$) et en chauffant doucement tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses : dans les deux cas, on obtient par le refroidissement une masse cristalline formée de plusieurs acides nitrés isomériques. Pour les séparer, on lave le produit brut avec de l'eau, puis on le dissout dans le carbonate de sodium et on évapore la solution alcaline à cristallisation.

La décomposition par l'acide chlorhydrique du sel de sodium ainsi obtenu fournit un acide nitro-β-naphtoïque, fusible à 293°.

Les eaux-mères du sel de sodium de cet acide renferment plusieurs autres acides nitro-β-naphtoïques. Pour les séparer, on transforme ces acides en éthers éthyliques, et l'on sépare les éthers par cristallisation dans la ligroïne et dans l'alcool. On obtient ainsi un composé fusible à 111°, d'où on peut isoler l'acide fusible à 293°; un éther fusible à 121°, donnant un acide fusible à 288°; enfin, une petite quantité d'un éther fusible à 131°.

Acide nitro-β-naphtoïque fusible à 293°, $C^{10}H^6(AzO^2)CO^2H$. — Il cristallise dans l'alcool en longues et fines aiguilles jaunâtres, solubles dans 600 parties d'alcool à la température ordinaire.

L'*éther éthylique* $C^{10}H^6(AzO^2)CO^2C^2H^5$ cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, fusibles à 111°, assez solubles à chaud dans l'alcool, la ligroïne et le benzène.

Le *sel de sodium* ($C^{10}H^6(AzO^2)CO^2Na.2H^2O$ forme des lamelles rhombiques, dorées, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de baryum* $[C^{10}H^6(AzO^2)CO^2]^2Ba,4H^2O$ est en fines aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'eau bouillante.

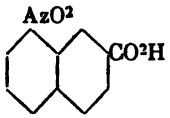
Le *sel de calcium* $[C^{10}H^6(AzO^2)CO^2]^2Ca,3,5H^2O$ est en petites aiguilles groupées en étoiles, solubles dans 930 parties d'eau à la température ordinaire.

Le *nitrile* $C^{10}H^6(AzO^2)CAz$ cristallise en longues aiguilles dorées, fusibles à 172-173°.

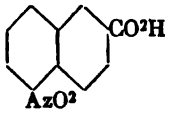
Oxydé au bain-marie par le permanganate de potassium en excès, l'acide nitro-β-naphtoïque fournit un composé fusible vers 200°, ayant pour composition $C^9H^6O^6$, et qui paraît être de l'acide trimellique. L'acide nitrique d'une densité de 1,21 est sans action sur lui, même à l'ébullition; l'acide d'une densité de 1,4 paraît donner une petite quantité d'un acide dinitronaphtoïque.

Par distillation avec de la baryte, l'acide nitro-β-naphtoïque

donne de l'α-naphtylamine. Ces diverses réactions permettent de lui attribuer l'une ou l'autre des deux formules



ou



Acide amido-β-naphtoïque fusible à 232°. — C'est le produit obtenu en réduisant l'acide précédent en solution ammoniacale par le sulfate ferreux. Il cristallise dans l'alcool étendu et bouillant en petites lamelles, qui, chauffées, fournissent un sublimé formé d'aiguilles.

Le *sel de calcium* $[C^{10}H^6(AzH^2)CO^2]^2Ca,4H^2O$ cristallise en petites aiguilles d'un gris violacé, très solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate* $C^{10}H^6(AzH^2)CO^2H.HCl$ forme de longues aiguilles violacées.

Le *nitrate* $C^{10}H^6(AzH^2)CO^2H.AzO^3H$ est en grandes aiguilles brunâtres. Le *sulfate* $[C^{10}H^6(AzH^2)CO^2H]^2SO^4H^2$ se présente en aiguilles presque incolores : ces trois combinaisons donnent des solutions aqueuses d'un rouge cerise.

Le *dérivé acétylé* $C^{10}H^6(AzH.C^2H^3O)CO^2H$ est une poudre cristalline grisâtre, fusible à 291°, très peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'acide acétique chaud. Traité en solution acétique par l'acide nitrique ($d = 1,42$), il fournit un mélange de plusieurs dérivés nitrés, qui n'ont pas été isolés à l'état de pureté.

Traité en solution acétique bouillante par le chlore, en présence d'un peu d'iode, l'acide amido-β-naphtoïque fournit : le *dichlorure d'un acide trichlor-oxy-β-naphtoïque* $C^{10}H^3Cl^5(OH)CO^2H$, en aiguilles orangées, fusibles à 238°; un *acide dichloronaphtoquinone-β-carbonique* $C^{10}H^3Cl^2O^2.CO^2H$, en lamelles orangées fusibles à 220°; et une poudre cristalline rouge-brique, fusible à 277°, dont la constitution n'a pas été établie.

L'*acide trichloroxy-β-naphtoïque* $C^{10}H^3Cl^3(OH)CO^2H$, obtenu en traitant son dichlorure par l'acide sulfureux, cristallise dans l'alcool en lamelles brunâtres, fusibles à 234°. Le *sel de calcium* $[C^{10}H^3Cl^3(OH)CO^2]^2Ca,5H^2O$ cristallise en longues aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante.

Acide dinitro-β-naphtoïque fusible à 248°. — On le prépare en chauffant l'acide nitro-β-naphtoïque fusible à 293° avec de l'acide nitrique fumant, jusqu'à dissolution complète. Il cristallise en petits prismes rectangulaires d'un jaune clair, solubles dans

61 parties d'alcool à la température ordinaire, plus solubles dans l'éther et dans l'acide acétique, peu solubles dans la benzène.

L'*éther éthylique* $C^{10}H^5(AzO^2)^2CO^2C^2H^5$ fond à 165°.

Le *sel d'ammonium* $C^{10}H^5(AzO^2)^2CO^2AzH^4,H^2O$ cristallise en larges aiguilles d'un blanc jaunâtre, solubles dans 35 parties d'eau à la température ordinaire.

Le *sel de sodium* $C^{10}H^5(AzO^2)^2CO^2Na,4H^2O$ cristallise en fines aiguilles blanches, très solubles.

Le *sel de baryum* $[C^{10}H^5(AzO^2)^2CO^2]^2Ba,8H^2O$ est en fines aiguilles incolores, qui jaunissent par la dessiccation.

Le *sel de calcium* $[C^{10}H^5(AzO^2)^2CO^2]^2Ca,5H^2O$ est en fines aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide.

Acide di-imido-β-naphtoïque. — En réduisant par l'hydrogène sulfuré une solution ammoniacale d'acide dinitro-β-naphtoïque, et précipitant ensuite par l'acide acétique, on obtient une poudre brune, infusible, ayant pour composition $C^{10}H^5(CO^2H)Az^2$ ou peut être $C^{10}H^5(CO^2H)(AzH)^2$. Ce corps n'a pas été obtenu à l'état de pureté; il renfermait encore près de 5 0/0 de soufre. Il se dissout dans les alcalis en donnant des sels incristallisables.

Acide diamido-β-naphtoïque $C^{10}H^5(AzH^2)^2CO^2H$. — On l'obtient en réduisant par le sulfate ferreux une solution ammoniacale de l'acide dinitré. Il cristallise en aiguilles verdâtres, fusibles à 202°, sublimables avec décomposition partielle.

Le *sel de calcium* $[C^{10}H^5(AzH^2)^2CO^2]^2Ca$ forme des croûtes cristallines brunâtres, très solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate* $C^{10}H^5(CO^2H)(AzH^2)^2.HCl$ est en lamelles brillantes, fusibles au-dessus de 285°, peu solubles dans l'eau.

Acide nitro-β-naphtoïque fusible à 288°.— Il se présente en fines aiguilles jaunâtres, solubles dans 390 parties d'alcool à la température ordinaire, sublimables sans altération.

L'*éther éthylique* $C^{10}H^6(AzO^2)CO^2C^2H^5$ cristallise dans la ligroïne et dans le benzène en longues lamelles rhombiques, fusibles à 121°.

Le *sel d'ammonium* cristallise en longues aiguilles jaunes, peu solubles.

Le *sel de sodium* $C^{10}H^6(AzO^2)CO^2Na.2H^2O$ forme de fines aiguilles d'un jaune verdâtre, très solubles.

Le *sel de baryum* $[C^{10}H^6(AzO^2)CO^2]^2Ba.8H^2O$ est en longues aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de calcium* $[C^{10}H^6(AzO^2)CO^2]^2Ca,4,5H^2O$ cristallise en aiguilles jaunes, brillantes, solubles dans 630 parties d'eau à la température ordinaire.

Oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline,

cet acide nitro-β-naphtoïque fournit un composé $C^9H^6O^6$, fusible vers 200-205°; ce produit, qui n'a pas été obtenu à l'état de pureté, paraît être formé en majeure partie d'acide trimellique.

Acide amido-β-naphtoïque fusible à 219°. — On l'obtient en réduisant l'acide nitré précédent en solution ammoniacale par le sulfate ferreux. Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles presque incolores, très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de calcium* $[C^{10}H^6(AzH^2)CO^2]^2Ca,4H^2O$ cristallise en lamelles d'un brun rougeâtre, très solubles.

Le *chlorhydrate* $C^{10}H^6(AzH^2)CO^2H.HCl$ forme des cristaux prismatiques, violacés, très solubles dans l'eau, fusibles avec décomposition vers 260°. Le *sulfate* ressemble au chlorhydrate. Le *nitrate* cristallise en grandes lamelles. Ces divers sels donnent des solutions d'un rouge cerise.

Le *dérivé acétylé* $C^{10}H^6(AzH.C^2H^3O)CO^2H$ cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 258°.

Le *dérivé diacétylé* $C^{10}H^6.Az(C^2H^3O)^2.CO^2H$ se présente en cristaux durs, fusibles à 181°, très solubles dans l'alcool et dans l'anhydride acétique.

Une solution acétique du dérivé monoacétylé, additionnée d'acide nitrique ($d = 1,42$), laisse déposer au bout de douze heures de fines aiguilles jaunes, qui, après cristallisation dans l'alcool, fondent à 270° et répondent à la formule $C^{10}H^5(AzO^2)(AzH.C^2H^3O)CO^2H$. Le dérivé amidé correspondant $C^{10}H^5(AzH^2)(AzH.C^2H^3O)CO^2H$ prend naissance par la réduction de ce dérivé nitré au moyen du sulfate ferreux et de l'ammoniaque; son chlorhydrate se décompose vers 280°.

Traité en solution acétique par le chlore en présence de l'iode, l'acide amido-β-naphtoïque fusible à 219° fournit, suivant les conditions de l'expérience, soit un *acide trichloroxy-β-naphtoïque* $C^{10}H^3Cl^3(OH)CO^2H$, en petites lamelles incolores fusibles à 237°, soit le *dichlorure d'un acide dichloroxy-β-naphtoïque* $C^{10}H^4Cl^4(OH)CO^2H$, en lamelles se décomposant vers 258°.

Acide dinitro-β-naphtoïque fusible à 226°. — On l'obtient en chauffant l'acide mononitré fusible à 288° avec 5 fois son poids d'acide nitrique fumant, jusqu'à dissolution complète. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores, solubles dans 57 parties d'alcool à la température ordinaire, très solubles dans l'acide acétique et dans l'éther chaud, peu solubles dans le benzène.

L'*éther éthylique* $C^{10}H^5(AzO^2)^2CO^2C^2H^5$ se présente en longues

aiguilles soyeuses, fusibles à 141°, très solubles dans l'alcool bouillant.

Le *sel d'ammonium* $C^{10}H^5(AzO^2)^2CO^2AzH^4,H^2O$ cristallise en longues aiguilles incolores, solubles dans 285 parties d'eau à la température ordinaire, et se décomposant à 150-160°.

Le *sel de baryum* $[C^{10}H^5(AzO^2)^2CO^2]^2Ba,6H^2O$ forme de fines aiguilles incolores.

Le *sel de calcium* $[C^{10}H^5(AzO^2)^2CO^2]^2Ca,4H^2O$, est en aiguilles incolores, solubles dans 1740 parties d'eau à la température ordinaire.

Acide nitro-amido-β-naphtoïque $C^{10}H^5(AzO^2)(AzH^2)CO^2H$. — Il prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution ammoniacale chaude de l'acide dinitré précédent. Il cristallise en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 235°.

Le *chlorhydrate* $C^{10}H^5(AzO^2)(AzH^2)^2CO^2H.HCl$ se présente en fines aiguilles rougeâtres, qui ne fondent pas encore à 285°.

Acide diamido-β-naphtoïque $C^{10}H^5(AzH^2)^2CO^2H$. — On le prépare en réduisant par le sulfate ferreux une solution ammoniacale de l'acide dinitré fusible à 226°. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles vers 230°, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'acide acétique.

Le *sel de calcium* $[C^{10}H^5(AzH^2)^2CO^2]^2Ca,44,5H^2O$ est assez soluble dans l'eau.

Le *dichlorhydrate* $C^{10}H^5(AzH^2)^2CO^2H.2HCl$ cristallise en longues aiguilles ou en prismes hexagonaux, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique faible.

Acide nitro-β-naphtoïque fusible à 285°. — Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles grpupées en étoiles.

L'*éther éthylique* $C^{10}H^6(AzO^2)CO^2C^2H^5$ cristallise dans l'alcool et dans la ligroïne en petites aiguilles fusibles à 75°. AD. F.

Sur l'acide α-oxynaphtoïquesulfoné; CH. KÖNIG (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 806). — L'acide oxynaphtoïquesulfoné présente une grande tendance à perdre, soit le carboxyle, soit le groupe SO^3H.

L'acide nitrique étendu le transforme à une température modérée en α-dinitronaphtol, fusible à 138°.

Si on opère en dissolution acétique étendue et avec la quantité théorique d'acide nitrique ($d = 1.48$), on obtient l'acide nitro-oxynaphtoïque $C^{10}H^5(OH)(CO^2H)(AzO^2)$ dérivé du paranitronaphtol. L'acide oxynaphtoïquesulfoné renferme probablement le groupe

SO^3H en para et l'acide nitrique agit en se substituant à ce groupe dans la molécule.

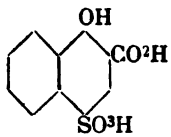
Le chlorure de diazobenzène agit d'une manière assez singulière sur l'acide oxynaphtoïquesulfoné ; le groupe ($Az=Az-C^6H^5$) remplace purement et simplement le carboxyle, et on obtient un corps ayant pour formule :

$$C^{10}H^5\begin{cases}OH\\-Az=Az-C^6H^5\\SO^3H\end{cases}+3H^2O.$$

Ce corps est identique à la matière colorante obtenue par l'action du chlorure de diazobenzène sur l'acide α-naphtol-α-sulfonique.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit un acide amidonaphtol-sulfonique $C^{10}H^5\begin{cases}OH\\-AzH^2\\SO^3H\end{cases}+H^2O$, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; ses dissolutions alcalines, surtout la dissolution ammoniacale, se colorent à l'air en vert foncé qui vire au rouge par addition d'acide.

La formule de structure de l'acide α-oxynaphtoïquesulfoné est donc la suivante :



G. DE B.

Sur les dérivés styroliques des hydrocarbures aromatiques et leur transformation en anthracène et en méthylanthracène; G. KRAEMER, A. SPILKER et **P. EBERHARDT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3269). — Le styrol qui a servi aux expériences a été préparé en soumettant à la distillation sèche dans une cornue en cuivre de 4 litres de capacité, 1 kilogramme d'acide cinnamique brut; l'opération doit être exécutée lentement, de manière à atteindre une durée totale de 4 à 5 heures. On obtient ainsi 360 grammes de styrol brut, qui est purifié par distillation fractionnée. On obtient en définitive 320 grammes de styrol pur.

Métaxylènestyrol (α-β-phényl-m.-crésylpropane)

$$C^6H^5-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}-CH^2_{(1)}-C^6H^4-CH^3_{(3)}.$$

— A un mélange de 500 grammes de métaxylène et de 30 grammes

de styrol on ajoute peu à peu et en agitant fortement, 30 grammes d'acide sulfurique concentré, en évitant une trop forte élévation de température. La réaction achevée, on décante le liquide acide, on lave l'hydrocarbure à la soude caustique et on entraîne l'excès de xylène par un courant de vapeur d'eau. Le résidu est purifié par la distillation fractionnée ; le m.-xylènestyrol est liquide; il bout à 298-299° ou 311-312° (corr.) et il se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il est insoluble dans l'eau. Sa densité est 0,987 à 15°. Sa vapeur, en passant à travers un tube chauffé au rouge sombre, se transforme nettement en méthylanthracène, fusible à 202° (207 corr.).

P.-xylènestyrol (α-β-phényl-p.-crésylpropane)

$$C^6H^5\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3_{(4)}.$$

— Ce corps se prépare comme le précédent ; il bout à 290-291° (302-303° corr.) et possède les propriétés générales de l'isomère précédemment décrit.

O.-xylènestyrol (α-β-phényl-o.-crésylpropane). — Liquide bouillant à 302-303° (316-317 corr.).

Pseudocumènestyrol (α-β-phényl-xylylpropane)

$$C^6H^5.\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}.CH^2.C^6H^3(CH^3)^2.$$

— Ce corps est liquide et bout à 310° (324° corr.). Il est analogue aux précédents. En passant dans un tube chauffé au rouge sombre, il se transforme en diméthylanthracène, fusible à 298°.

Toluènestyrol (α-β-diphénylpropane)

$$C^6H^5\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2.C^6H^5.$$

— La combinaison du toluène avec le styrol s'effectue plus difficilement qu'avec le xylène et le pseudocumène. Il faut éviter avec soin toute élévation de température. On obtient un liquide incolore, bouillant à 280-282° (291-293° corr.).

Le diphénylpropane se transforme difficilement en anthracène en passant à travers un tube chauffé au rouge; ce fait est dû au peu de stabilité de l'anthracène dans ces conditions; en effet, une expérience de contrôle, effectuée avec une dissolution benzénique d'anthracène, a montré que 9 0/0 seulement de l'anthracène mis

en œuvre échappait à la décomposition. En revanche, dans les mêmes conditions, le méthylanthracène passe inaltéré.

La présence d'une chaîne latérale dans le noyau benzénique est nécessaire pour que l'hydrocarbure puisse fournir avec le styrol un produit de condensation. C'est ainsi que la benzine et le styrol ne fournissent pas de produit de condensation sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. G. DE B.

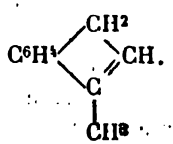
Sur l'amidochrysène ; R. ABEGG (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 792). — L'auteur est parti de mononitrochrysène $C^{18}H^{11}.AzO^2$, préparé d'après le procédé de E. Schmidt, et cristallisé dans la nitrobenzine en beaux cristaux rouges, fusibles à 205°.

On mélange le nitrochrysène avec une petite quantité de phosphore rouge et on ajoute de l'acide iodhydrique ($d = 1.7$), de manière à obtenir une pâte liquide qu'on soumet à une ébullition prolongée jusqu'à transformation du dérivé nitré en une poudre d'un gris clair. On filtre, on lave, on sèche, on dissout dans une petite quantité d'alcool, on filtre et on fait bouillir pendant quelques moments avec une dissolution alcoolique de potasse; par refroidissement de la liqueur, la base libre se sépare en lamelles brillantes; on la purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans la benzine.

L'amidochrysène fond à 201-203°; il est soluble dans la nitrobenzine en brun et donne avec la benzine, l'acide acétique, l'alcool et l'éther des dissolutions jaunes, douées d'une fluorescence violette.

Le *chloroplatinate* $(C^{18}H^{13}Az)^2H^2PtCl^6$, s'obtient en ajoutant une dissolution alcoolique de chlorure de platine à une dissolution alcoolique de la base. Il forme un précipité jaune, cristallin, qui s'oxyde très facilement à chaud en verdissant. G. DE B.

Synthèses de dérivés de l'indène ; W. de MILLER et **ROHDE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1881). — *Produit de condensation dérivé de la benzylacétone.* — La benzylacétone C^6H^5-CH^2-CH^2-CO-CH^3, obtenue par la distillation sèche d'un mélange d'hydrocinnamate et d'acétate de calcium, bout à 234-235° (corr.). Traitée à froid par 8 parties d'acide sulfurique concentré, elle fournit une petite quantité de γ-méthylindène



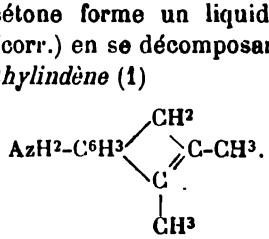
Ce dernier bout à 199°,5-204°,5 (corr.), et se combine à l'acide picrique pour donner une poudre orangée peu stable $C^{10}H^{10}.C^6H^2(AzO^2)^3.OH$, fusible à 75-76°. Une réaction caractéristique du γ-méthylindène est la suivante : en ajoutant 1 goutte de méthylindène à 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré, on observe une coloration d'un brun jaune accompagnée d'une fluorescence d'un vert intense; en ajoutant de l'eau avec précaution, la couleur vire au rouge en passant par l'orangé foncé; en même temps il se dépose des résines d'un rouge violet; en ajoutant un excès d'eau, la liqueur se décolore.

Produit de condensation de l'α-méthylbenzylacétone. — Ce corps paraît donner un diméthylindène par le traitement par l'acide sulfurique; toutefois le rendement est minime et n'a pas permis l'étude du produit de condensation.

L'α-méthylbenzylacétone, $C^6H^5-CH^2-CH(CH^3)-COCH^3$, se prépare par la distillation sèche d'un mélange d'acétate et de α-méthylhydrocinnamate de calcium. On purifie ce produit par distillation fractionnée.

L'α-méthylbenzylacétone forme un liquide presque incolore, bouillant à 234-241° (corr.) en se décomposant légèrement.

Métamido-βγ-diméthylindène (1)



— On fait agir l'aldéhyde métanitrobenzoïque sur la méthyléthylacétone en solution alcoolique aqueuse et en présence d'une très petite quantité de lessive de soude. Le produit obtenu, la *m.-nitro-α-méthylbenzalacétone* $AzO^2-C^6H^4-CH=CH-CO-CH^2-CH^3$, est traité en dissolution alcoolique par l'étain et l'acide chlorhydrique et chauffé pendant quelques heures au bain-marie; on évapore l'alcool, on ajoute de la soude caustique et on entraîne le produit mis en liberté par un courant de vapeur d'eau. Le liquide condensé laisse déposer des paillettes brillantes, fusibles à 62-63, constituées par l'amidodiméthylindène.

Ce corps est peu stable; il se décompose rapidement à la lumière, réduit la liqueur d'argent ammoniacale et se dissout très facilement dans les dissolvants usuels. Son *dérivé benzoylique* fond en brunissant à 198°.

(1) Par M. A. Munkert.

La métanitrobenzalacétone ne donne pas de dérivé de l'indène par réduction au moyen d'étain et d'acide chlorhydrique.

L'*amidobenzalacétone* $C^6H^4<^{AzH^2}_{CH=CH-CO-CH^3}$ a été obtenue par réduction du dérivé nitré au moyen d'ammoniaque et de sulfate ferreux; elle fournit un *dérivé benzoylé* $C^6H^4<^{AzHCOC^6H^5}_{CH=CH.CO.CH^3}$, qui cristallise dans la benzine en prismes fusibles à 125°.

L'amidobenzalacétone, réduite en liqueur acide par un grand excès d'amalgame de sodium, fournit l'*amidobenzylacétone* $C^6H^4<^{AzH^2}_{CH^2-CH^2-CO-CH^3}$. Cette dernière, dont le *dérivé benzoylé* fond à 94-95°, traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, ne donne pas de dérivé de l'indène. G. DE B.

Synthèses de dérivés de l'indène; W. de MILLER et **ROHDE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1887). — TRANSFORMATION D'ACIDES EN DÉRIVÉS DE L'INDÈNE. — *Méthylhydrindone*

$$C^6H^4<^{CH^2}_{CO}>CH.CH^3.$$

— Ce corps se forme en faisant agir l'acide sulfurique concentré (120 gr.) sur l'*acide α-méthylhydrocinnamique* de Conrad et Bischoff (*Ann. Chem.*, t. **204**, p. 184) à une température de 150°. On refroidit et on verse avec précaution dans un grand excès d'eau; on sature par la soude et on distille à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. La méthylhydrindone est entraînée; on épuise par l'éther, on dessèche la dissolution éthérée par du chlorure de calcium et on évapore l'éther.

On obtient ainsi une huile jaunâtre, bouillant à 244-246° (corr.) sous la pression de 719 millimètres en se décomposant légèrement. Ce corps est doué d'une odeur caractéristique de menthe; il est soluble dans les dissolvants usuels et peu soluble dans l'eau, insoluble dans les alcalis. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant un liquide rose-brun, doué d'une fluorescence d'un violet bleu. Il se combine à la phénylhydrazine en donnant une combinaison qui cristallise dans l'alcool en lamelles jaunâtres, fusibles à 116°.

DÉRIVÉS BROMÉS DE L'HYDRINDONE; **W. MIERSCH.** — *Métabromo-hydrindone* $C^6H^3Br<^{CH^2}_{CO}>CH^2$. — On commence par préparer l'aldéhyde benzoïque métabromée $C^6H^4<^{Br}_{COH}$ en chauffant à

60-70°, 25 grammes d'aldéhyde métanitrobenzoïque avec 210 grammes d'acide bromhydrique (D = 1.49) et 60 grammes d'étain; on traite ensuite le liquide à la température ordinaire par le nitrite de sodium et on chauffe au bain-marie. On entraîne ensuite le corps formé par un courant de vapeur d'eau.

L'acide métabromohydrocinnamique se prépare en chauffant pendant vingt heures à 140-150° 60 grammes d'aldéhyde benzoïque métabromée, 120 grammes d'anhydride acétique et 20 grammes d'acétate de sodium. On verse dans l'eau et on entraîne l'aldéhyde inattaquée à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. On reprend le résidu par le carbonate de sodium; on filtre et on précipite par l'acide sulfurique; 40 grammes de l'acide ainsi obtenu sont chauffés pendant deux heures au réfrigérant à reflux avec 400 grammes d'acide iodhydrique et 12-15 grammes de phosphore rouge; on ajoute ensuite une nouvelle portion de 12 à 15 grammes de phosphore et on continue à chauffer pendant trois heures. Après refroidissement, on reprend par le carbonate de sodium, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Pour transformer l'acide métabromohydrocinnamique en bromohydrindone, on ajoute 3gr,5 d'acide à 100 grammes d'acide sulfurique concentré chauffé à 145°, et après dissolution on verse sur de la neige; il se sépare des flocons bruns, qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau. La métabromohydrindone cristallise en aiguilles fusibles à 122-123°.

Parabromohydrindone. — On réduit à une température modérée 25 grammes d'acide p.-nitrohydrocinnamique par 165 grammes d'acide bromhydrique (D = 1.49) et 45 grammes d'étain; on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et on évapore; par le refroidissement, il se dépose de longues aiguilles de bromhydrate d'acide paramidohydrocinnamique. On ajoute alors aux cristaux 50 grammes d'acide bromhydrique et 10 grammes de nitrite de sodium, et on chauffe. On dissout l'acide formé dans le carbonate de sodium, et on précipite la liqueur filtrée par l'acide sulfurique. L'acide obtenu est purifié par de nombreux traitements à la ligroïne.

La transformation en parabromohydrindone s'effectue comme pour le dérivé métabromé. On obtient des aiguilles microscopiques fusibles à 111-112°.

Dérivés chlorés de l'hydrindone; **R. ZSIGMONDY.** — *Métachlorohydrinone* $C^6H^3Cl<\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}>CH^2$. — On ajoute 10 gram-

mes d'acide métachlorohydrocinnamique à 160 grammes d'acide sulfurique concentré chauffé à 160-170°; à peine l'acide est-il dissous, on verse dans une cuvette en plomb refroidie extérieurement, on étend d'eau et on épuise par l'éther; la dissolution éthérée est lavée avec une dissolution alcaline et évaporée ; le résidu est distillé à l'aide d'un courant de vapeur d'eau et soumis à une cristallisation dans l'alcool étendu.

La métachlorohydrindone forme des aiguilles blanches, fusibles à 95° et bouillant sans décomposition à 274°. Elle est douée d'une odeur de menthe, est peu soluble dans l'eau et soluble dans les dissolvants organiques usuels. Elle se combine en solution alcoolique avec le chlorhydrate de phénylhydrazine pour former l'*hydrazide* $C^9H^7Cl.Az^2H.C^6H^5$, qui cristallise en fines aiguilles.

La chlorohydrindone oxydée par l'acide nitrique fournit l'acide α-chlorophtalique fusible à 148°. Ce dernier forme avec la phénylhydrazine *un sel* $C^6H^3Cl(COOH)^2(Az^2H^3C^6H^5)^2$ qui se présente en cristaux pennés, fusibles à 148°.

β-*Méthylmétachlorohydrindone* $C^6H^3Cl<\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}>CH.CH^3$. — Ce corps s'obtient en partant d'acide métachloro-α-méthylhydrocinnamique.

Ce dernier se prépare en chauffant pendant deux jours à 150-170° 25 grammes d'aldéhyde benzoïque métachlorée, 17.1 de propionate de sodium et 46.4 d'anhydride propionique. On entraîne l'excès d'aldéhyde par un courant de vapeur d'eau, on redissout l'acide dans le carbonate sodique et on précipite par un acide minéral. On purifie ce produit par cristallisation dans le chloroforme. On obtient ainsi des prismes incolores, fusibles à 106° constitués par l'acide *m.-chloro-α-méthylcinnamique*

$$C^6H^4Cl\text{-}CH=C(CH^3)\text{-}COOH.$$

Ce corps est transformé par l'acide sulfurique en un dérivé de la chlorindone. Son *sel sodique* est très soluble dans l'eau ; le *sel de baryum* cristallise en lamelles nacrées, solubles dans l'eau bouillante; le *sel de cuivre* est un précipité floconneux d'un vert bleuâtre insoluble dans l'eau.

Pour transformer l'acide en acide chlorométhylhydrocinnamique $C^6H^4ClCH^2CH(CH^3)COOH$, on le traite en solution aqueuse par la quantité calculée d'amalgame de sodium. On précipite l'acide par l'acide sulfurique étendu. L'acide métachloro-α-méthylhydrocinnamique forme une huile jaunâtre, bouillant à 292-296°. Son *sel sodique* constitue une gelée incristallisable; le *sel de baryum* est

un précipité blanc cristallin ; le *sel de cuivre* est amorphe et d'un bleu verdâtre.

La transformation de l'acide chlorométhylhydrocinnamique en β-méthylmétachlorohydrindone s'effectue de la manière suivante : on ajoute 1 gramme d'acide à 15 grammes d'acide sulfurique concentré chauffé à 150-170° ; après dissolution on refroidit rapidement et on verse dans l'eau ; on entraîne le corps formé par un courant de vapeur d'eau.

On obtient ainsi un liquide incolore, très réfringent, doué d'une forte odeur de menthe, très peu soluble dans l'eau et soluble dans les dissolvants organiques usuels.

MÉTHYLHYDRINDONES SUBSTITUÉES DANS LE NOYAU ; **YOUNG**. — *Acide p.-méthylcinnamique* $C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\CH=CH-CO^2H\end{matrix}$. — On chauffe un mélange de 4 parties d'aldéhyde p.-toluique, 3 parties d'acétate de sodium et 12 parties d'anhydride acétique. L'acide obtenu cristallise dans la benzine en aiguilles fusibles à 195°,5 ; soumis à l'ébullition avec 1 partie de phosphore et 10 parties d'acide iodhydrique ($d = 1.7$), il se transforme en *acide p.-méthylhydrocinnamique* $CH^3.C^6H^4.CH^2.CH^2.CO^2H$, fusible à 116°.

Paraméthylhydrindone $CH^3.C^6H^3<\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}>CH^2$. — On ajoute 1 partie d'acide p.-méthylhydrocinnamique à 15 parties d'acide sulfurique concentré chauffé à 165°; après dissolution, on verse sur de la glace, et on entraîne le corps formé par un courant de vapeur d'eau. Le produit est purifié par cristallisation dans la ligroïne. La p.-méthylhydrindone cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 63°, solubles dans l'eau et dans les dissolvants organiques usuels.

Acide m.-méthylcinnamique. — Ce corps se prépare comme le para- dérivé en partant de l'aldéhyde métatoluique. Il fond à 111°,5.

L'*acide méta-méthylhydrocinnamique*, obtenu par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, cristallise dans la ligroïne en fines aiguilles fusibles à 42-43°.

Métaméthylhydrindone. — Cristallise dans la ligroïne en longues aiguilles blanches fusibles à 59°, analogues au dérivé de la para-série.

ACIDES NITRO- ET AMIDO-α-MÉTHYLCINNAMIQUES ; **A. MUNKERT**. — *Acide m.-nitro-α-méthylcinnamique.* — Obtenu par l'aldéhyde métanitrobenzoïque, l'anhydride propionique et le propionate de sodium. Poudre blanche, fusible à 197°,5, peu soluble dans la

ligroïne, soluble à chaud dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique.

Acide m.-amido-α-méthylcinnamique. — Obtenu au moyen du corps précédent par le sulfate ferreux et l'ammoniaque. Aiguilles jaunes de plusieurs centimètres de longueur, fusibles à 137°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Le *dérivé benzoylique* fond à 190-191°.

Acide m.-amido-α-méthylhydrocinnamique. — Ce corps se prépare en faisant agir le phosphore et l'acide iodhydrique sur l'acide précédent. C'est une huile d'un rouge brun, incristallisable ; le *dérivé benzoylé* fond à 147-148°.

Aucun de ces corps ne peut subir une condensation donnant naissance aux dérivés de l'indène.

L'*acide phénylsuccinique* $CO^2H.CH^2.CH<^{C^6H^5}_{COOH}$ ne renferme qu'une chaîne latérale en β ; il ne donne pas de dérivé de l'indène ; en revanche, l'acide diphénylsuccinique $\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO^2H \end{array}$ donne, dans les mêmes circonstances, une di-indone, la *diphénylsucindone* $\begin{array}{l} CO\text{—}CH\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^4\text{-}CH\text{-}CO \end{array}$.

L'auteur termine son mémoire par un tableau des acides susceptibles de se transformer en indones et de ceux qui ne possèdent pas cette propriété. G. DE B.

Sur l'indène et le styrol du goudron de houille ; G. KRAEMER et **A. SPILKER** *D. ch. G.*, t. **23**, p. 3276). —Les auteurs ont isolé, il y a quelque temps (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 78), des huiles légères du goudron de houille une certaine quantité de coumarone $C^6H^4<^{C^2H^2}_{O}$. Depuis, ils ont trouvé une méthode beaucoup plus avantageuse pour l'isoler, qui consiste à passer par la combinaison avec l'acide picrique (brevet allemand, n° 53792). Ce composé fond à 102-103°.

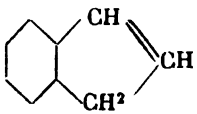
La préparation de l'*indène* $C^6H^4<^{C^2H^2}_{CH^2}$ s'effectue d'une manière analogue. La fraction de l'huile légère bouillant à 176-182° est titrée d'abord par le brome afin de déterminer la quantité de corps non saturés, et additionnée alors à chaud de la quantité théorique d'acide picrique. Par le refroidissement, le picrate cristallise ; on

le décompose par la vapeur d'eau et on recombine le liquide distillé à l'acide picrique en dissolution dans le toluène.

Le picrate d'indène cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 98°.

L'indène est une huile incolore se colorant en vert jaunâtre à l'air. La coloration disparaît par exposition à la lumière. Il bout à 177-178° sous la pression de 757 millimètres; sa densité à 15° est 1,040.

Oxydé par l'acide nitrique, il fournit de l'acide phtalique, ce qui lui assigne la formule de structure suivante :



Traité par l'acide sulfurique, l'indène se transforme en une espèce de résine, qui est un polymère de l'hydrocarbure, mais dont on ne peut pas régénérer l'indène.

Dibromure d'indène $C^6H^4\begin{cases}C^2H^2Br^2\\CH^2\end{cases}$. — A une dissolution d'indène dans 3 parties d'éther sec, on ajoute la quantité calculée de brome. On évapore, et on fait cristalliser le résidu dans le chloroforme. On obtient ainsi des cristaux prismatiques, fusibles à 43-45°, solubles dans les dissolvants organiques usuels, sauf l'éther de pétrole. Le dibromure d'indène est peu stable; il se colore rapidement en brun, avec dégagement d'acide bromhydrique.

Oxybromure d'indène C^9H^9BrO. — On dissout le dibromure d'indène dans 50 parties d'alcool à 10 0/0 et on fait bouillir; on filtre; par le refroidissement, l'oxybromure cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 130-131°. Ce corps se décompose quand on le soumet à plusieurs cristallisations.

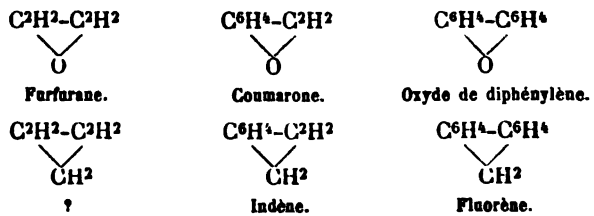
Hydrindène $C^6H^4\begin{cases}C^2H^4\\CH^2\end{cases}$. — Pour préparer ce corps, on ajoute peu à peu du sodium à une dissolution de 1 partie d'indène dans 10 parties d'alcool à 90°; on fait bouillir jusqu'à ce qu'une prise d'essai additionnée d'eau fournisse une huile qui ne se résinifie plus par l'acide sulfurique; on étend d'eau, on entraîne le produit par un courant de vapeur d'eau, et on le purifie par un traitement à l'acide sulfurique, qui ne résinifie que l'indène, et une nouvelle distillation à la vapeur d'eau.

L'hydrindène est liquide; il bout à 173,5-174°,5 (176-176°,5 corr.)

sous 762 millimètres. Sa densité à 15° et de 0,957. Il se comporte comme les hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale ouverte, et se trouve très probablement contenu dans l'huile de goudron de houille.

Les portions de l'huile légère bouillant à 140-150° (xylène brut) renferment environ 6 0/0 de styrol. Il est assez difficile d'isoler ce produit avec avantage par le composé picrique, grâce au peu de stabilité de ce dernier et à sa grande solubilité. Il est préférable de passer par le dibromure, en ajoutant avec précaution le brome au xylène brut. On évapore avec précaution au bain-marie ou on distille dans le vide à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. Le résidu cristallin est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu et fournit le dibromure de styrol à l'état pur.

De même que la coumarone complète la série du furfurane, l'indène complète le groupe du fluorène, ainsi qu'il résulte des formules suivantes :



Le premier corps de la série du fluorène C^5H^6, qui n'est pas encore connu, se trouve probablement dans les têtes de distillation de l'huile de goudron de houille ou peut-être dans le gaz d'éclairage.

Il est probable que la raison de certaines colorations que l'on observe, en traitant par les réactifs (exemple : acide sulfurique) quelques produits de l'huile de houille, comme le phénol et la naphtaline, est due à la présence de l'indène. G. DE B.

Sur l'acide carbazoldisulfonique; J. BECHHOLD (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2144). — En chauffant au bain-marie du carbazol avec de l'acide sulfurique ($d = 1.84$), on obtient une masse sirupeuse qui, traitée par l'eau et le carbonate de baryum, fournit un sel barytique constitué par un mélange d'un dérivé monosulfoné et d'un dérivé disulfoné. Pour obtenir ce dernier à l'état de pureté, on précipite la dissolution barytique par l'acide sulfurique et on ajoute de l'alcool au liquide filtré; le mélange des dérivés sulfonés étant insoluble, se précipite sous la forme d'une gelée,

on le redissout dans l'eau et on additionne petit à petit la liqueur aqueuse d'une dissolution à 3 0/0 de permanganate de potassium, jusqu'à coloration rouge persistante; on filtre et on évapore. Il se sépare un corps cristallin de couleur brune, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau.

Le sel obtenu est en petits cristaux cubiques jaunâtres, ayant pour formule $C^{12}H^{6}(AzH)(SO^{3}K)^{2}$.

L'acide libre se prépare en additionnant la solution du sel potassique d'acide hydrofluosilicique; on ajoute une petite quantité d'alcool et on laisse le tout reposer pendant quelques jours; on filtre et on évapore. L'acide carbazoldisulfonique se sépare alors sous la forme de magnifiques aiguilles soyeuses, infusibles et se charbonnant à une température élevée.

Le sel potassique, chauffé pendant quelques heures à 200° avec de l'acide chlorhydrique concentré, se transforme nettement en carbazol.

En chauffant à 200° l'acide disulfoné brut avec 2 molécules de résorcine, on obtient un produit de condensation brun, soluble en rouge-cerise dans les alcalis. La dissolution étendue possède une fluorescence verte.

Ce corps est analogue au produit de condensation obtenu par Fischer, en partant d'acide phénanthrènedisulfonique.

G. DE B.

Nouvelle synthèse de l'indigo; L. LEDERER [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 383]. — On obtient de l'indigo en fondant du phénylglycocolle avec quatre à cinq fois son poids de soude caustique, jusqu'à ce que la masse ait pris une couleur orangée; on verse à ce moment dans une grande quantité d'eau, et l'indigo se sépare immédiatement à l'état de pureté.

La réaction est la suivante :

$$2C^{6}H^{5}.AzH.CH^{2}.CO^{2}H = 2H^{2}O + 2H^{2} + C^{6}H^{4}<\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}>C^{6}H^{4}$$

AD. F.

Sur l'α-picoline et l'α-isobutylène-pyridine; C. STOEHR [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 420-429]. — *α-Picoline.* — L'auteur l'isole des bases du goudron, en précipitant par le chlorure mercurique la fraction 128-133° de ces bases, et en purifiant le chloromercurate par des cristallisations dans l'eau acidulée par 5 ou 6 0/0 d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le point de fusion

de ce sel ne change plus. Ainsi purifiée, l'α-picoline est un liquide ressemblant à la pyridine, miscible à l'eau en toutes proportions et bouillant exactement à 128°.

Le *chloroplatinate* $(C^6H^7Az.HCl)^2PtCl^4$ a été décrit tantôt comme renfermant 1 molécule d'eau, tantôt comme en renfermant 2 molécules. Lorsque ce sel est pur, il est toujours anhydre et se présente en grandes lamelles clinorhombiques ($a : b : c = 0,6636 : 1 : 0,9078$; $\beta = 72°46'$). Au contraire, préparé avec une base impure, bouillant à 128-134°, il cristallise avec 1 molécule d'eau en prismes appartenant également au système clinorhombique ($a : b : c = 0,9758 : 1 : 1,3270$; $\beta = 76°47'$). Le point de fusion de ce chloroplatinate est situé non à 178°, mais à 195°; le sel se décompose en fondant.

α-*Isobutylène-pyridine* $C^5H^4Az\text{-}CH{=}C(CH^3)^2$. — On chauffe pendant dix heures à 250-260° un mélange d'acétone (5gr) et d'α-picoline (8gr) avec un peu de chlorure de zinc; on acidule le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique et on le lave d'abord à l'éther, puis dans un courant de vapeur d'eau; on met ensuite les bases en liberté, on les sèche sur la potasse fondue et on les fractionne au thermomètre. Les fractions passant entre 190 et 230° sont précipitées par le chlorure mercurique, et les chloromercurates ainsi obtenus sont purifiés par cristallisation dans l'eau; on obtient finalement un sel fusible à 144-145°, d'où on régénère une base bouillant à 200°.

L'α-isobutylène-pyridine est un liquide huileux, présentant une belle fluorescence bleue; elle est peu soluble dans l'eau, qui l'entraîne à la distillation. Sa densité à 0° est 0,9715 par rapport à l'eau à 4°.

Le *chlorhydrate* cristallise en longs prismes brillants, fusibles à 140-141°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans le benzène.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^{11}Az.HCl)^2PtCl^4.2H^2O$ cristallise en belles aiguilles prismatiques, qui se déshydratent au bain-marie, brunissent à 160° et fondent en se décomposant à 163-164°.

Le *chloraurate* $C^9H^{11}Az.HCl.AuCl^3$ forme de fines aiguilles, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, fusibles à 135-137°. Il se décompose peu à peu, même à l'état sec, avec formation d'or métallique.

Le *chloromercurate* $C^9H^{11}Az.HCl.3HgCl^2$ cristallise en longues et fines aiguilles brillantes, fusibles à 144-145°, plus solubles dans l'acide chlorhydrique faible que dans l'eau pure.

Le *picrate* cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles jaunes et brillantes, fusibles à 177°, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

AD. F.

Dérivés nitrés et chlorés de la β-méthyl-δ-oxyquinazoline; L.-H. DEHOFF [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **49**, p. 346-361]. — β-*Méthyl-δ-oxynitroquinazoline* (nitro-anhydro-acétyl-o.-amidobenzamide, méthyloxyphéno-m.-diazine) $C^6H^3(AzO^2)\left\langle\begin{matrix}C(OH)=Az\\ \|\\ Az=C-CH^3\end{matrix}\right.$. — On dissout l'anhydro-acétyl-o.-amidobenzamide dans de l'acide nitrique fumant ($d=1,5$), on porte à l'ébullition jusqu'à dégagement de vapeurs nitreuses, puis on concentre au bain-marie et on précipite par l'eau froide. Fines aiguilles jaunâtres, solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther, insolubles dans le benzène; ce corps brunit vers 230°.

Ce composé se dissout dans l'ammoniaque avec formation d'un sel qui cristallise en lamelles brunâtres, peu solubles dans l'eau bouillante; ce sel donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, cristallin, renfermant $C^9H^6Az^3O^3Ag$; il ne fait pas la double décomposition avec les sels d'étain, de fer, de mercure ni de cuivre.

Chauffée à 120° avec un mélange de potasse alcoolique et d'iodure de méthyle, la méthyloxynitroquinazoline donne un *éther méthylique* $C^9H^6Az^3O^3.CH^3$ en petites aiguilles presque blanches, fusibles à 165°. Ce composé est identique avec le produit de l'action de l'acide nitrique ($d=1,5$) sur l'éther méthylique de l'anhydro-acétyl-o.-amidobenzamide, décrit par M. Weddige.

β-*Méthyl-δ-chlorotrichloroquinazoline* $C^6HCl^3\left\langle\begin{matrix}CCl=Az\\ \|\\ Az=C.CH^3\end{matrix}\right.$.— On chauffe pendant douze heures à 170° en tubes scellés un mélange d'anhydro-acétyl-o.-amidobenzamide (1 mol.) et de perchlorure de phosphore (2 mol.) avec une petite quantité d'oxychlorure. La réaction terminée, on chasse par distillation le trichlorure et l'oxychlorure formés, on lave le résidu à la soude faible, puis on le fait cristalliser dans l'alcool dilué et bouillant, en présence du noir animal : on obtient ainsi de fines aiguilles blanches, fusibles à 124-125°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, insolubles dans l'eau, même à l'ébullition.

Traité au bain-marie par la potasse alcoolique, ce composé se convertit en β-*méthyl-δ-oxytrichloroquinazoline*

$$C^6HCl^3\left\langle\begin{matrix}C(OH)=Az\\ \|\\ Az=C-CH^3\end{matrix}\right.;$$

ce dernier cristallise dans l'alcool en prismes jaunâtres, fusibles à 206-207°, solubles dans les alcalis, insolubles dans les acides; il se produit en même temps une petite quantité de *méthyloxéthyltrichloroquinazoline* $C^6HCl^3\left\langle\begin{matrix}C(OC^2H^5)=Az\\ \|\\ Az=\!=\!=C\text{-}CH^3\end{matrix}\right.$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, fusibles à 75-76°, insolubles dans la potasse aqueuse.

Chauffée pendant 2 à 3 heures à 150-160° avec un peu plus de 2 molécules d'ammoniaque alcoolique, la méthyltétrachloroquinazoline se convertit en *méthylamidotrichloroquinazoline*

$$C^6HCl^3\left\langle\begin{matrix}C(AzH^2)=Az\\ \|\\ Az=\!=\!=C\text{-}CH^3\end{matrix}\right.;$$

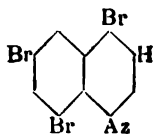
ce composé cristallise par évaporation de sa solution alcoolique en aiguilles aiguës, qui brunissent à 178° et qui fondent à 183-184°; il est très soluble dans l'alcool et dans le benzène, insoluble dans l'eau, l'éther et la ligroïne. Le *chlorhydrate* $C^9H^6Cl^3Az^3.HCl$ cristallise en petites aiguilles jaunes, qui se décomposent vers 200°.

En remplaçant dans la préparation précédente l'ammoniaque par la méthylamine, et en chauffant à 110°, on obtient la *méthyl-méthylamidotrichloroquinazoline* $C^9H^4Cl^3Az^2(AzH.CH^3)$, en aiguilles blanches microscopiques, qui se ramollissent à 149° et qui fondent à 155°.

L'aniline fournit de même la *méthylphénylamidotrichloroquinazoline* $C^9H^4Cl^3Az^2(Az\text{-}H.C^6H^5)$, en lamelles blanches, rhombiques.

En cherchant à réduire, par l'acide iodhydrique à 200-210°, la méthyltétrachloroquinazoline, ou la méthyloxéthyltrichloroquinazoline, on n'a pas obtenu la méthylquinazoline, mais bien l'anhydro-acétyl-o.-amidobenzamide. AD. F.

Recherches sur les tribromoquinoléines; Ad. CLAUS et **P. HEERMANN** [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2), t. **42**, p. 327-346]. — *O.-p.-γ-tribromoquinoléine*



— On l'obtient en chauffant à 185° pendant 3 à 4 heures le bromhydrate de bromure d'o.-p.-dibromoquinoléine; on la sépare de la dibromoquinoléine régénérée en dissolvant le mélange dans

l'acide chlorhydrique concentré, soumettant à la précipitation fractionnée par l'eau et faisant recristalliser dans l'alcool. Belles aiguilles blanches, fusibles à 169-169°,5, sublimables, solubles dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme.

Le *chlorhydrate* cristallise dans l'alcool en aiguilles; il se dissocie peu à peu à l'air.

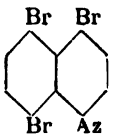
Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin, qui se dissocie au contact des acides étendus.

L'iodure de méthyle est sans action sur l'o.-p.-γ-tribromoquinoléine, même à 140°; la potasse aqueuse bouillante ne l'attaque pas; la potasse alcoolique lui enlève tout son brome à l'ébullition. Le permanganate est sans action en solution neutre, et la brûle complètement en solution acide.

L'acide nitrique fumant la dissout sans altération; le mélange nitrosulfurique la convertit en un mélange de deux *dérivés mononitrés;* l'un cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles soyeuses, fusibles à 194-195°; l'autre, insoluble dans l'alcool, cristallise dans le chloroforme en prismes brillants ou en lamelles, fusibles à 214-215°.

L'o.-p.-γ-tribromoquinoléine peut encore être obtenue : par la bromuration de la γ-bromoquinoléine; par l'action du brome sur les acides quinoléine-p.- ou o.-sulfonique, sur l'acide p.-bromoquinoléine-o.-sulfonique ou sur l'acide hydroquinoléine-o.-sulfonique. Elle paraît être identique avec la tribromoquinoléine décrite par M. Lubavine comme fusible à 173-175°.

O.-a.-γ-tribromoquinoléine



— On l'obtient en soumettant à la distillation sèche le bromhydrate de bromure d'o.-a.-dibromoquinoléine $C^9H^5Br^2Az.Br^2.HBr$; on reprend le produit de la réaction par l'acide acétique cristallisable, on précipite la solution par l'eau et on fait recristalliser dans l'alcool. Cristaux indistincts, fusibles à 168-168°,5, très solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, le benzène, peu solubles dans l'éther et dans la ligroïne, sublimables sans altération.

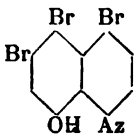
Le *chloroplatinate* $(C^9H^4Br^3Az.HCl)^2PtCl^4$ forme des cristaux orangés, qui se décomposent vers 300° et qui se dissocient au contact de l'eau ou de l'alcool.

L'iodure de méthyle est sans action sur cette base à 140°; la potasse alcoolique ne l'attaque que par une ébullition prolongée.

Le mélange nitrosulfurique donne au bain-marie un mélange de deux dérivés mononitrés; l'un, très soluble dans l'alcool, fond à 197°; l'autre presque insoluble dans ce liquide, fond à 157°.

L'o.-a.-γ-tribromoquinoléine peut aussi être obtenue par l'action du brome sur l'acide a.-bromoquinoléine-o.-sulfonique; il se produit en même temps une *tétrabromoquinoléine,* fusible à 198°, que les auteurs envisagent comme la o.-p.-a.-γ-tétrabromoquinoléine.

O.-oxy-p.-a.-γ-tribromoquinoléine



— On l'obtient en chauffant pendant six heures à 160-170° l'acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique avec 4,5 molécules de perbromure de phosphore. Elle cristallise en longues aiguilles, incolores et brillantes, fusibles à 172-173°, qui ne se dissolvent pas dans les acides concentrés. Elle ne fournit ni chloroplatinate ni iodométhylate.

Cette oxytribromoquinoléine est identique avec le produit obtenu par MM. Claus et Posselt [*Bull.* (2), t. **4**, p. 310] et décrit par ces auteurs comme étant une tribromoquinoléine fusible à 168°. Quant au composé décrit par les mêmes auteurs (*ibid.*) comme acide o.-bromoquinoléine-a.-sulfonique, on doit l'envisager comme étant l'acide o.-oxybromoquinoléine-a.-sulfonique. Quant au produit de réduction de cet acide mentionné dans le même mémoire, c'est bien un *acide hydroquinoléine-a.-sulfonique* $C^9H^{10}Az.SO^3H$. Ce composé cristallise avec 1 molécule d'eau et fond à 315°. Le *sel de potassium* est cristallisé et a pour composition $C^9H^{10}Az.SO^3K$.

Les auteurs ajoutent, en terminant, que les composés décrits [*Bull.*, (2), t. **4**, p. 310] par MM. Claus et Posselt comme dérivés chlorés de la quinoléine doivent être envisagés comme des dérivés chlorés de l'o.-oxyquinoléine. AD. F.

Dérivés bromés de la quinoléine; Ad. CLAUS et **Ad. WELTER** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 233-248]. — *O.-γ-dibromoquinoléine* $C^9H^5Br^2Az$. — On l'obtient en chauffant à 200° le bromhydrate de bromure d'o.-bromoquinoléine

$$C^9H^6BrAz.HBr.Br^2;$$

on reprend le produit de la réaction par la soude, on distille dans un courant de vapeur d'eau, on transforme les bases ainsi obtenues en chlorhydrates et on soumet ces derniers à la cristallisation fractionnée.

L'o.-γ-dibromoquinoléine cristallise dans l'alcool en belles aiguilles soyeuses, fusibles à 101-102°, très solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme.

Le *chlorhydrate* $C^9H^5Br^2Az.HCl$ cristallise en grands prismes fusibles à 141-142°; il se dissocie au contact de l'eau ou de l'alcool.

Le *sulfate* forme de petits cristaux, fusibles à 206°, décomposables à froid par l'alcool et par l'eau. Le *chromate* est en petits cristaux rouges, peu solubles, qui fondent en se décomposant à 158°.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^5Br^2Az.HCl)^2PtCl^4$ cristallise dans l'acide chlorhydrique concentré en lamelles ou en prismes peu solubles, qui se décomposent au-dessus de 280°.

Nitro-o.-γ-dibromoquinoléine $C^9H^4Br^2(AzO^2)Az$. — On dissout l'o.-γ-dibromoquinoléine dans cinq ou dix fois son poids de mélange nitrosulfurique; on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant en longues aiguilles jaunes et brillantes, très solubles dans l'éther et dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool. Le *chloroplatinate* cristallise en prismes hexagonaux qui se décomposent vers 280°.

Amido-o.-γ-dibromoquinoléine $C^9H^4Br^2(AzH^2)Az$. — On l'obtient en réduisant le composé précédent par le chlorure stanneux en solution alcoolo-chlorhydrique, ou bien par la poudre de zinc et l'acide acétique. Elle cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles vers 170°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les acides minéraux et l'eau bouillante, volatiles avec la vapeur d'eau. Le *chlorhydrate* forme de longues aiguilles rouges, fusibles à 214-215°.

Le *chloroplatinate* est peu soluble et cristallise en petites aiguilles jaunes.

O.-p.-γ-tribromoquinoléine $C^9H^4Br^3Az$. — On chauffe pendant six à huit heures à 130-150° un mélange de γ-bromoquinoléine, de brome (1 ou 2 mol.) et d'eau; on additionne le produit de la réaction d'un excès de soude et on distille dans un courant de vapeur d'eau; les produits ainsi entraînés sont séparés par cristallisation fractionnée de leurs chlorhydrates.

L'o.-p.-γ-tribromoquinoléine forme des aiguilles soyeuses, fusibles à 169-170°, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme, les acides concentrés, insolubles dans les acides

étendus ; elle est difficilement volatile avec la vapeur d'eau ; elle peut être sublimée sans altération. L'iodure de méthyle est sans action à 140-150°.

Le *chlorhydrate* cristallise en lamelles tétragonales, microscopiques, incolores ou en petits prismes aigus ; il se dissocie au contact de l'eau ou de l'alcool.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^4Br^3Az.HCl)^2PtCl^4$ cristallise dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique en belles lamelles jaunes, hexagonales ; il se décompose au contact de l'eau, de l'alcool ou des acides étendus.

Oxydée par le permanganate de potassium en solution sulfurique, l'o.-p.-γ-quinoléine est entièrement brûlée. Traitée par un mélange de deux parties d'acide sulfurique et d'une partie d'acide nitrique fumant, elle fournit un mélange de deux *dérivés nitrés*, que l'on sépare aisément l'un de l'autre au moyen de l'alcool.

L'un de ces dérivés, nommé provisoirement par les auteurs *I-nitro-o.-p.-γ-tribromoquinoléine*, est insoluble dans l'alcool et fond à 216° ; il cristallise dans le chloroforme en lamelles hexagonales verdâtres. Réduit par le chlorure stanneux en solution alcoolo-chlorhydrique, il donne un *dérivé amidé*, fusible à 196° ; celui-ci fournit un *chlorhydrate* qui cristallise en prismes rouge sang, fusibles à 195°, et un *chloroplatinate* cristallisé en lamelles tétragonales orangées.

L'autre dérivé nitré, ou *II-nitro-o.-p.-γ-tribromoquinoléine*, fond à 195° et cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles soyeuses, solubles dans le chloroforme, l'éther, les acides minéraux.

γ-*Tétrabromoquinoléine* $C^9H^3Br^4Az$. — Ce composé prend naissance en même temps que le dérivé tribromé précédent ; il peut en être séparé par la distillation dans un courant de vapeur d'eau, qui ne l'entraîne pas.

Purifiée par transformation en chlorhydrate, cette base cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 197-198°, très solubles à chaud dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Les auteurs ajoutent, en terminant, que l'on peut aussi préparer l'o.-p.-γ-tribromoquinoléine en chauffant la γ-bromoquinoléine avec deux molécules de brome en solution acétique : il se produit en même temps de la p.-γ-dibromoquinoléine et de la tétrabromoquinoléine, fusible à 197°. On obtient encore les mêmes produits en soumettant à la distillation sèche le dibromure de γ-bromoquinoléine.

AD. F.

Sur les dérivés halogènes-alcoylés de l'o.-oxyquinoléine; Ad. CLAUS et H. HOWITZ [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 222-233]. — MM. Lippmann et Fleissner ont obtenu [*Bull.*, (3), t. **4**, p. 297] par l'action de l'iodure de méthyle sur l'o.-oxyquinoléine un composé qu'ils ont envisagé comme une combinaison moléculaire d'iodométhylate d'o.-oxyquinoléine et d'iodhydrate d'o.-méthoxyquinoléine : cette interprétation reposait sur ce fait que le composé dont il s'agit, traité à froid par les alcalis, ne perd que la moitié de l'iode qu'il renferme et donne un dérivé iodé, cristallisé, auquel on ne peut enlever le reste de l'iode que par l'action de l'oxyde d'argent ou des alcalis bouillants.

Les auteurs du présent mémoire estiment au contraire que le produit de l'action de l'iodure de méthyle sur l'o.-oxyquinoléine est l'iodométhylate d'o.-oxyquinoléine $C^9H^6Az(OH)CH^3I$; lorsqu'on traite ce composé par les alcalis à froid, il s'élimine une molécule d'acide iodhydrique entre deux molécules de l'iodométhylate avec formation d'une sorte d'éther $C^9H^6(OH)Az.CH^3\text{-}O\text{-}C^9H^6Az.CH^3I$. Cette conception du phénomène trouve une confirmation dans les faits qui suivent.

L'iodure de méthyle et l'o.-oxyquinoléine se combinent, lorsqu'on les chauffe en tube scellé au bain-marie sans alcool méthylique, en donnant l'*iodométhylate* $C^9H^6(OH)Az.CH^3I.H^2O$, décrit par MM. Lippmann et Fleissner. Ce corps se déshydrate à 110°, commence à se décomposer à 140° et fond à 170° en se décomposant entièrement. Traité par le chlorure d'argent, il donne le *chlorométhylate* $C^9H^6(OH)Az.CH^3Cl.2H^2O$. Ce composé se déshydrate à 100° et fond en se décomposant à 260°; il est soluble dans l'acide acétique cristallisable : cette propriété a permis de déterminer sa grandeur moléculaire par la méthode de M. Raoult; elle répond à la formule ci-dessus.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^7AzO.CH^3Cl)^2PtCl^4.2H^2O$ a été décrit par MM. Lippmann et Fleissner.

Le composé $C^{20}H^{19}Az^2O^2I$, qui prend naissance par l'action des alcalis à froid sur l'iodométhylate, commence à se décomposer vers 215°; il se dissout dans l'acide iodhydrique en régénérant l'iodométhylate, et dans l'acide chlorhydrique en donnant un mélange de chlorométhylate et d'iodométhylate.

Traité par l'iodure de méthyle, il fournit un mélange d'iodométhylate d'oxyquinoléine et d'iodométhylate de méthoxyquinoléine : ce mélange avait été décrit par MM. Lippmann et Fleissner comme un composé défini ayant pour formule $C^{21}H^{22}Az^2O^2I^2.2H^2O$.

L'iodométhylate d'o.-méthoxyquinoléine cristallise dans l'eau en lamelles d'un jaune clair, ayant pour composition

$$C^9H^6(OCH^3)Az.CH^3I.H^2O;$$

il se déshydrate à 100°, commence à rougir à 120° et fond en se décomposant à 160°.

Iodométhylate de p.-oxyquinoléine $C^{10}H^{10}AzOI.H^2O$. — On l'obtient en chauffant au bain-marie, en tube scellé, un mélange en proportions moléculaires des deux composants : prismes ou aiguilles rougeâtres, qui se déshydratent à 100° et qui se décomposent à 225-230°. Il cristallise dans l'alcool absolu en lamelles verdâtres, anhydres.

Le *chlorométhylate* $C^{10}H^{10}AzOCl.H^2O$ cristallise en grandes aiguilles ou en prismes jaunâtres.

Si l'on traite par les alcalis à froid l'iodométhylate de p.-oxyquinoléine, on lui enlève tout son iode et on le convertit en p.-méthoxyquinoléine, aiguilles jaunes, très solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther et dans le chloroforme.

AD. F.

Sur la brucine ; L. BEREND et **C. STOEHR** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2) t. **42**, p. 415-420]. — Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de brucine avec le triple de son poids de chaux éteinte, on voit se dégager des gaz formés d'hydrogène, d'éthylène et d'ammoniaque, et on recueille un liquide homogène, incolore, prenant rapidement à l'air une coloration rouge-brun. Ce liquide renferme du scatol, à l'état de traces, de l'ammoniaque, de la méthylamine et des bases pyridiques, parmi lesquelles on a pu caractériser la β-picoline et la β-éthylpyridine. AD. F.

Sur la strychnine ; C. STOEHR [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 399-415]. — Le *chlorhydrate de strychnine* $C^{21}H^{22}Az^2O^2.HCl+1,5H^2O$ cristallise dans l'alcool dans le système rhombique ; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, assez soluble dans l'alcool et dans l'eau ; au contact de l'air, il augmente rapidement de poids en attirant l'humidité.

Le *chloroplatinate* $(C^{21}H^{22}Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4$ est une poudre légère, d'un jaune clair, à peine soluble dans l'eau.

Le *bromhydrate* $C^{21}H^{22}Az^2O^2.HBr+H^2O$ cristallise en aiguilles incolores, qui se déshydratent dans l'air sec ; il se comporte vis-à-vis des dissolvants comme le chlorhydrate et attire comme lui l'humidité atmosphérique.

L'*iodhydrate* $C^{21}H^{22}Az^2O^2.HI + H^2O$ cristallise dans l'alcool en belles aiguilles brillantes, presque insolubles dans l'eau froide, qui se déshydratent dans l'air sec, et qui reprennent à l'air leur eau de cristallisation.

Chauffée, la strychnine pure brunit à 260° et fond à 269° en un liquide brunâtre, sans dégager de gaz.

Distillée avec de la chaux, la strychnine fournit de l'hydrogène, de l'éthylène, de l'ammoniaque, de l'éthylamine, du scatol, de la β-picoline, et une base qui paraît être la β-éthylpyridine.

Si l'on chauffe au bain-marie un mélange de chlorhydrate de strychnine avec quatre ou cinq fois son poids de perchlorure de phosphore et du chloroforme, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, on obtient de la *trichlorostrychnine* $C^{21}H^{19}Cl^3Az^2O^2$. On isole cette base en traitant par l'eau le produit de la réaction, alcalinisant par l'ammoniaque et épuisant par l'éther. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qui l'abandonne à l'état confusément cristallin; l'ammoniaque la précipite de ses sels à l'état amorphe. Elle présente la saveur amère de la strychnine et donne les mêmes réactions colorées que cette base par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique, ainsi que par le mélange d'acides sulfurique et nitrique.

Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{19}Cl^3Az^2O^2.HCl$ cristallise dans l'alcool faible en lamelles incolores et brillantes.

Le *chloroplatinate* est un précipité jaune pâle, insoluble dans l'eau. Le *sulfate* cristallise en belles lamelles brillantes.

En traitant le chlorhydrate de strychnine par un excès de perchlorure de phosphore (7 ou 8 parties) et en opérant comme précédemment, on obtient un produit plus riche en chlore, cristallisant dans un mélange d'alcool et de benzène en aiguilles fusibles à 224°, et ne présentant plus de propriétés basiques. Ce composé, dont la formule n'a pas été établie, ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté. AD. F.

Recherches sur l'ostruthine; A. JASSOY [*Arch. d. Pharm.* (2), t. **28**, p. 544-563]. — L'auteur a préparé l'ostruthine en suivant les indications données en 1874 par M. Gorup-Besanez [*Bull.* (2), t. **22**, p. 412]. Il a constaté que le meilleur procédé pour purifier cette substance consiste à la dissoudre dans la potasse alcoolique et à la précipiter de cette solution par les acides acétique ou carbonique; on termine par une cristallisation dans l'éther.

L'auteur ajoute qu'il n'a jamais rencontré de peucédanine dans les rhizomes d'impératoire.

L'ostruthine est incolore, inodore et insipide ; sa poudre devient électrique par le frottement ; elle fond à 119° ; sa solution alcoolique ne précipite pas par les sels plombiques, mercuriques, ferriques ni argentiques. Par fusion avec la potasse, elle donne de la résorcine, de l'acide acétique et de l'acide butyrique. Ses autres propriétés ont été décrites (*loc. cit.*) par Gorup-Besanez.

L'analyse conduit à la formule $C^{18}H^{20}O^3$. — On a constaté, par la méthode de Zeisel, qu'elle ne contient pas de groupe méthoxyle.

Chauffée avec les anhydrides d'acides organiques, elle fournit des dérivés acides ; la préparation ne paraît pas réussir si l'on emploie les chlorures d'acides. On a analysé les dérivés suivants : *acétylostruthine* $C^{18}H^{19}O^3(C^2H^3O)$, lamelles blanches à éclat gras, fusibles à 81° ; *propionylostruthine* $C^{18}H^{19}O^3(C^3H^5O)$, lamelles ou aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 99-100° ; *isobutyrylostruthine* $C^{18}H^{19}O^3(C^4H^7O)$, lamelles blanches et nacrées, fusibles à 81° ; *benzoylostruthine* $C^{18}H^{19}O^3(C^7H^5O)$, aiguilles blanches et vitreuses, fusibles à 93°.

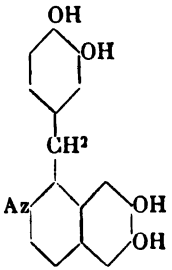
Une solution alcoolique concentrée d'ostruthine, traitée à basse température par le gaz chlorhydrique, fournit un dépôt cristallin blanc, qui, après lavage à l'eau et cristallisation dans l'éther, répond à la formule $C^{18}H^{20}O^3.2HCl$. Ce corps se ramollit à 70° et fond à 112°. Sa solution alcoolique, même étendue, présente une fluorescence bleue.

Une solution chloroformique d'ostruthine, additionnée d'une solution chloroformique de brome, fournit une substance blanche, amorphe, soluble à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique, qui l'abandonnent à l'état amorphe par refroidissement, et donnent à l'analyse des chiffres intermédiaires entre ceux qu'exigeraient les dérivés tri- et tétrabromés ; ce corps amorphe fond à 178°. Si l'on opère la bromuration en présence d'un excès de bicarbonate de sodium solide, on obtient un produit qui cristallise dans l'éther en cristaux blancs, brillants, très réfringents, se ramollissant à 156° et fondant à 168°. Ce corps paraît être une *tribromo-ostruthine* $C^{18}H^{17}Br^3O^3$, ou peut être un *bromhydrate de dibromo-ostruthine* $C^{18}H^{18}Br^2O^3.HBr$.

On n'a pas réussi à préparer de dérivé nitré de l'ostruthine ; l'action de l'acide nitrique n'a fourni qu'un mélange d'acides oxalique et styphnique.

L'auteur ajoute, en terminant, que l'ostruthine réduit le nitrate d'argent ammoniacal à la façon des aldéhydes ; mais il n'a pas réussi à préparer de dérivé phénylhydrazinique. AD. F.

Recherches sur la papavéroline; K. KRAUSS (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 350-363). — La papavéroline a été obtenue par M. Goldschmiedt en soumettant la papavérine à l'action de l'acide iodhydrique. Ce chimiste lui a attribué la constitution



Il est avantageux, pour la préparer, de chauffer la papavérine avec un mélange d'acide iodhydrique et de phosphore rouge : l'iodhydrate de la base cristallise par le refroidissement.

La papavéroline cristallise avec 2 molécules d'eau ; elle est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, à peine soluble dans l'éther et dans le chloroforme, insoluble dans l'eau, le benzène et l'éther de pétrole. Chauffée, elle brunit à 150° et ne fond pas encore à 300°. Elle est précipitée de ses sels par le bicarbonate et par l'acétate de sodium ; le carbonate de sodium la précipite aussi, mais un excès du réactif redissout le précipité en donnant une liqueur verte. Le précipité obtenu avec l'acétate de sodium renferme quelquefois, dans des conditions encore mal déterminées, 1 molécule d'eau, qui ne se dégage pas à 100°.

Une solution alcoolique de papavéroline donne avec la potasse une coloration bleue, qui passe au rouge violacé par un excès d'alcali ; cette réaction est extrêmement sensible. Elle donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge-brun intense.

Le *chlorhydrate* $C^{16}H^{13}AzO^4.HCl.H^2O$ cristallise en fines aiguilles blanches, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide. Sa solution aqueuse donne avec le dichromate de potassium un précipité de couleur indécise et une coloration verte ; avec le chlorure platinique, un précipité d'un brun sale ; elle réduit le nitrate d'argent avec formation de miroir métallique.

Le *sulfate* $(C^{16}H^{13}AzO^4)^2SO^4H^2.8,5H^2O$ est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition.

L'*oxalate* $(C^{16}H^{13}AzO^4)^2C^2O^4H^2.3H^2O$ cristallise en aiguilles, groupées en sphères, solubles dans l'eau bouillante.

Soumise à la distillation avec un grand excès de poudre de zinc,

dans un courant d'hydrogène, la papavéroline fournit des produits liquides, à odeur à la fois aromatique et quinoléique, dans lesquels se déposent des cristaux, qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole bouillant, puis dans l'alcool, fondent à 234-235° et ont pour composition $C^{16}H^{13}Az$ ou peut-être $C^{32}H^{26}Az^2$.

Les produits liquides cèdent à l'acide chlorhydrique une base que l'on peut isoler à l'état de chloroplatinate, et qui présente la composition d'une méthylquinoléine.

Le *chloroplatinate* $(C^{10}H^9Az.HCl)^2PtCl^4.1,5H^2O$ est un précipité cristallin orangé, fusible à 229°. Le *picrate* est un précipité cristallin jaune, fusible à 209-210°. L'auteur admet que cette base est l'α-*méthylisoquinoléine*. AD. F.

Sur les bases rares de l'opium et sur la tritopine, nouvel alcaloïde de l'opium ; E. KAUDER [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 419-432]. — L'auteur a opéré, dans son travail, sur de grandes quantités de résidus industriels de la préparation de la morphine. Il a successivement isolé par les méthodes connues : la morphine, la codéine, la narcéine, la thébaïne, la papavérine, la narcotine et la cryptopine.

Les eaux-mères de ce dernier alcaloïde, traitées à 60° par un léger excès de soude, donnent un dépôt résineux et une liqueur alcaline qui renferme de la *narcotine* et de la *laudanine*, mais pas de *lanthopine* ni de *codamine*. Ce précipité résineux a été dissous dans l'alcool; la solution alcoolique, précipitée par l'éther, est filtrée et agitée avec de l'acide acétique très étendu; la solution acétique, additionnée d'iodure ioduré de potassium, fournit un précipité qui renferme les alcaloïdes.

On purifie ce précipité par des lavages à l'alcool faible, puis on régénère les bases par les méthodes habituelles et on les dissout dans l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique, concentrée et additionnée de son volume d'alcool, puis d'ammoniaque alcoolique jusqu'à réaction alcaline faible, laisse déposer un mélange de *protopine* et de *tritopine*.

Les eaux-mères sont additionnées d'éther, filtrées et agitées avec de l'acide oxalique faible; la solution acide, convenablement concentrée, laisse déposer au bout de vingt-quatre heures un mélange de *protopine* et de *cryptopine* à l'état d'oxalates acides.

Les eaux-mères de ces sels, additionnées d'iodure ioduré de potassium, donnent un précipité de periodure de *laudanosine;* on purifie cette base par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Laudanine. — Traitée par la potasse et l'iodure de méthyle, cette base donne un dérivé méthylé, fusible à 113°.

Laudanosine. — Elle fond à 89°. Elle cristallise en fines aiguilles blanches, groupées en étoiles, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Au contact de l'acide sulfurique parfaitement pur, elle donne un liquide d'abord incolore, qui passe bientôt au rose, puis, si l'on chauffe, au vert, et enfin, si l'on concentre, au violet sale ; l'addition d'eau au liquide fait passer la coloration au rouge-brun.

Protopine. — Purifiée par la cristallisation de son oxalate acide, elle fond à 207°. Les eaux-mères de son oxalate acide abandonnent par concentration l'oxalate acide de tritopine.

Tritopine $C^{42}H^{54}Az^2O^7$. — Elle cristallise dans l'alcool en prismes solubles dans quarante parties d'alcool absolu bouillant, très solubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'éther, fusibles sans décomposition à 182°. De même que la protopine et la cryptopine, elle est peu soluble dans l'éther lorsqu'elle est cristallisée ; elle s'y dissout au contraire fort bien lorsqu'elle est amorphe.

Avec l'acide sulfurique concentré, elle donne un liquide d'abord incolore, qui se colore bientôt en rose, puis en vert-émeraude si l'on chauffe, et en bleu-indigo si l'on concentre ; la coloration vire au rouge-brun par addition d'eau.

La tritopine est précipitée de ses sels par l'ammoniaque et ne se dissout pas dans un excès de réactif ; le précipité est cristallin si l'on opère avec des solutions étendues, amorphe avec des solutions concentrées. La soude et le carbonate de sodium la précipitent à l'état amorphe ; le précipité est soluble dans un excès de carbonate alcalin.

Le *chlorhydrate* est très soluble dans l'alcool ; l'éther le précipite de sa solution alcoolique sous forme résineuse.

Le *chloroplatinate* $C^{42}H^{54}Az^2O^7.2HCl.PtCl^4,4H^2O$ est en flocons jaunes, un peu solubles dans l'eau.

Le *chloraurate* est un précipité amorphe rouge-brun, qui se réduit lorsqu'on le chauffe doucement avec de l'eau.

Le *bromhydrate* est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'*iodhydrate* $C^{42}H^{54}Az^2O^7.2HI.4H^2O$ est une poudre cristalline, formée de prismes microscopiques, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le *nitrate*, le *sulfate*, l'*acétate*, sont extrêmement solubles dans l'eau.

L'*oxalate acide* $C^{42}H^{54}Az^2O^7.2C^2H^2O^4.4H^2O$ forme de petites aiguilles, fines et soyeuses, très solubles dans l'eau.

Les quantités relatives des divers alcaloïdes trouvés par l'au-

teur dans le produit qui lui a servi de matière première, peuvent être représentées par les chiffres suivants : laudanosine = 1 ; tritopine = 2; protopine = 3,5; laudanine = 20 ; cryptopine = 70.

AD. F.

Sur les alcaloïdes des papavéracées. Alcaloïdes du chelidonium majus ; F. SELLE [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 441-462). — L'auteur a étudié trois des alcaloïdes de la grande chélidoine, l'α- et la β-homochélidonine et la protopine. Pour les isoler, on opère comme il suit : le mélange des alcaloïdes brut, obtenu en épuisant par l'éther l'extrait de la plante préalablement alcalinisé par la potasse, est dissous dans l'alcool, et la solution neutralisée par l'acide chlorhydrique : il se précipite du chlorhydrate de *chélidonine*. Les bases contenues dans les eaux-mères sont alors mises en liberté et soumises à quelques cristallisations fractionnées dans l'alcool : on isole ainsi successivement la β-*homochélidonine*, la *protopine* et un mélange d'α-*homochélidonine* et de *chélérythrine :* ce dernier est scindé en ses composants lorsqu'on traite sa solution éthérée par une quantité d'acide sulfurique dilué insuffisante pour le dissoudre en totalité : l'acide dissout d'abord l'α-homochélidonine, et la chélérythrine reste pour la plus grande partie dans la liqueur éthérée.

β-*Homochélidonine* $C^{21}H^{21}AzO^5$... — Purifiée par cristallisation dans l'acétate d'éthyle, cette base forme des aiguilles incolores, paraissant clinorhombiques, fusibles à 159°, très solubles dans le chloroforme et dans l'éther acétique, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'ammoniaque ne la précipite pas de ses sels. L'acide sulfurique concentré la colore en un beau violet. Le réactif de Fröhde donne une coloration, qui passe successivement du jaune au violet, puis au bleu et enfin au vert. Le réactif d'Erdmann donne une coloration d'abord jaune, puis violette. L'acide nitrique concentré la colore en jaune. La solution sulfurique d'acide vanadique donne une coloration jaune, qui passe successivement au violet, puis au vert sale. Le chlorure ferrique ne donne pas de coloration.

Ses solutions salines à 1 0/0 présentent les réactions suivantes : chlorure mercurique, précipité blanc ; acide phosphotungstique, précipité blanc ; tannin, rien ; iodocadmiate de potassium, précipité blanc ; iodobismuthate de potassium, précipité orangé ; iodomercurate de potassium, précipité blanc jaunâtre ; acide phosphomolybdique, précipité blanc jaunâtre ; eau de brome, précipité jaune.

Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{21}AzO^5.HCl.H^2O$ cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate* $(C^{21}H^{21}AzO^5.HCl)^2PtCl^4.4H^2O$ est une poudre jaune clair.

Le *chloraurate* $C^{21}H^{21}AzO^5.HCl.AuCl^3$ est une poudre rougeâtre, amorphe, soluble dans l'alcool chaud.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique, la β-homochélidonine perd deux groupes méthyle à l'état d'iodure. On peut donc écrire sa formule $C^{19}H^{15}AzO^3(OCH^3)^2$.

α-Homochélidonine $C^{21}H^{21}AzO^5$. — On purifie cette base par dissolution dans l'alcool faible étendu d'acide chlorhydrique, précipitation par l'ammoniaque et cristallisation dans l'éther. Elle se présente en grands cristaux jaunes, orthorhombiques, fusibles à 182°, très solubles dans le chloroforme, moins solubles dans l'alcool et dans l'acétate d'éthyle. L'acide sulfurique concentré la dissout sans coloration. L'acide nitrique concentré donne une coloration jaune. Le réactif de Fröhde donne une coloration vert sale ; le réactif d'Erdmann, la solution sulfurique d'acide vanadique, des colorations rougeâtres; le chlorure ferrique ne donne pas de coloration.

Ses solutions salines à 1 0/0 présentent les réactions suivantes : chlorure mercurique, acide phosphotungstique, iodocadmate de potassium, précipités blancs ; tannin, précipité blanc soluble dans un excès de réactif; iodobismuthate de potassium, précipité rougeâtre ; iodomercurate de potassium, acide phosphomolybdique, précipités jaunâtres ; eau de brome, précipité jaune.

Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{21}AzO^5.HCl.2H^2O$ est précipité par l'éther de sa solution alcoolique sous la forme de flocons blancs et soyeux.

Le *chloroplatinate* $(C^{21}H^{21}AzO^5.HCl)^2PtCl^4.3H^2O$ est un précipité jaune, amorphe.

Le *chloraurate* $C^{21}H^{21}AzO^5.HCl.AuCl^3$ cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées, brillantes.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique, l'α-homochélidonine fournit 2 molécules d'iodure de méthyle. On peut donc écrire sa formule $C^{19}H^{15}AzO^3(OCH^3)^2$.

Protopine $C^{20}H^{17}AzO^5$. — Pour purifier cette base, on la dissout dans l'acide chlorhydrique, on la précipite par l'ammoniaque, on la dissout dans le chloroforme et on la transforme en sulfate : ce sel, peu soluble dans l'acide sulfurique étendu, est purifié par quelques cristallisations dans l'acide sulfurique étendu bouillant ; on précipite enfin la base par l'ammoniaque et on la fait cristalliser dans un mélange d'alcool et de chloroforme. Elle se présente en

cristaux clinorhombiques, fusibles à 207°, solubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle. L'acide sulfurique concentré la dissout en donnant une coloration violette qui passe peu à peu au vert; l'acide nitrique à 30 0/0 donne une coloration jaune; le réactif de Fröhde, une coloration violette qui passe bientôt au bleu, puis au vert; le réactif d'Erdmann, une coloration verte, passant au violet, puis au bleu; la solution sulfurique d'acide vanadique, une coloration d'abord violette, puis verte et enfin bleue.

Ses solutions salines à 1 0/0 donnent les réactions suivantes : chlorure mercurique, acide phosphotungstique, iodocadmate de potassium, précipités blancs; tannin, précipité blanc soluble dans un excès de réactif; iodobismuthate de potassium, précipité rougeâtre; iodomercurate de potassium, acide phosphomolybdique, précipités jaunâtres; eau de brome, précipité jaune; chlorure ferrique, rien.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique, cette base ne fournit pas d'iodure de méthyle. AD. F.

Sur les alcaloïdes de l'ellébore blanc (veratrum album); G. SALZBERGER [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**. p. 462-483]. — L'auteur a opéré sur 300 kilogrammes de rhizomes d'ellébore blanc; il est parvenu à en extraire à l'état de pureté 5 alcaloïdes : la protovératrine, la jervine, la rubijervine, la pseudojervine et la protovératridine; les deux premiers de ces alcaloïdes sont toxiques; les autres ne le sont pas. Il a, en outre, constaté dans la plante la présence de plusieurs autres alcaloïdes, les uns amorphes, les autres cristallisés, qui seront décrits ultérieurement.

L'auteur a employé successivement deux méthodes d'extraction, la méthode à la baryte et la méthode à l'acide métaphosphorique : les produits obtenus diffèrent avec le procédé employé.

Procédé à la baryte. — On pulvérise 1 kilogramme de rhizomes d'ellébore, on mélange la poudre avec 300 grammes d'hydrate de baryte, puis avec 500 grammes d'eau, et on épuise le tout par l'éther : la solution éthérée, distillée à basse température dans un courant d'hydrogène, laisse déposer des cristaux (0,1 0/0 de la plante) que l'on scinde par cristallisation dans l'alcool absolu en protovératridine, jervine et rubijervine. Les eaux-mères éthérées renferment d'autres alcaloïdes, qui n'ont pas été isolés à l'état de pureté.

Procédé à l'acide métaphosphorique. — On pulvérise les rhi-

zomes d'ellébore, on les prive des matières grasses qu'ils renferment par des lavages à l'éther et à l'éther de pétrole, et on les épuise par l'alcool à 80 0/0. On évapore l'alcool, on reprend l'extrait par l'acide acétique faible, on filtre et on précipite la solution par l'acide métaphosphorique ; on filtre de nouveau, on alcalinise par l'ammoniaque et on épuise par l'éther : celui-ci dissout un mélange de protovératrine, de rubijervine et de jervine. Le liquide alcalin, épuisé par l'éther, cède ensuite au chloroforme la pseudojervine. En employant cette méthode, on n'obtient pas de protovératridine.

Protovératrine $C^{32}H^{51}AzO^{11}$. — Cette base cristallise en lamelles quadrangulaires microscopiques, paraissant clinorhombiques, insolubles dans l'eau, le benzène, l'éther de pétrole, assez solubles dans le chloroforme et dans l'alcool à 96 0/0, peu solubles dans l'éther, surtout à froid, fusibles avec décomposition à 245-250°. Elle présente des propriétés toxiques très prononcées : en injection sous-cutanée, elle tue un lapin à la dose de $0^{mg},5$.

L'acide sulfurique concentré la dissout lentement en donnant une liqueur verdâtre, qui passe peu à peu au bleu, puis au violet ; en même temps il se dégage des vapeurs à odeur très nette d'acide isobutyrique. A chaud, l'acide sulfurique concentré donne une coloration rouge-cerise. Avec un mélange de sucre et d'acide sulfurique, on obtient une coloration verdâtre, qui passe successivement au vert-olive, puis au brun foncé.

La protovératrine est précipitée de ses sels par l'ammoniaque : le précipité est cristallin si l'on opère à chaud.

Les solutions salines donnent des précipités par : le réactif de Nessler, le chlorure d'or, l'iodomercurate et l'iodocadmate de potassium, les acides phosphotungstique et picrique ; elles ne précipitent pas par le tannin, le chlorure mercurique, le chlorure platinique.

Le *chloraurate* $C^{32}H^{51}AzO^{11}.HCl.AuCl^3$ est un précipité amorphe, volumineux, d'un jaune d'or.

Protovératridine $C^{26}H^{45}AzO^8$. — Purifiée par cristallisation dans le chloroforme et dans l'alcool à 95 0/0, elle forme des lamelles tétragonales, incolores, fusibles à 265°, très peu solubles dans le chloroforme, l'acétone, l'alcool, l'alcool méthylique, insolubles dans le benzène, l'éther, l'éther de pétrole.

L'acide sulfurique concentré la dissout en donnant une coloration d'abord violette, puis rouge-cerise ; l'acide chlorhydrique concentré donne une coloration rouge clair, avec dégagement de vapeurs à odeur d'acide isobutyrique. L'acide sulfurique concentré

et chaud donne une coloration rouge-sang et des vapeurs à odeur isobutyrique.

L'ammoniaque la précipite de ses sels à l'état cristallisé. Ses solutions salines sont précipitées par : le tannin, l'iodomercurate de potassium, les acides picrique et phosphotungstique ; elles ne précipitent pas par : le chlorure platinique, le réactif de Millon, l'iodocadmate de potassium.

Le *chloroplatinate* $(C^{26}H^{45}AzO^{8}.HCl)^{2}PtCl^{4}.6H^{2}O$ cristallise en grandes lamelles hexagonales, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Pseudojervine $C^{29}H^{43}AzO^{7}$. — Elle cristallise dans l'alcool faible en larges lamelles hexagonales, fusibles à 300-307°, très réfringentes, peu solubles dans l'alcool et dans le benzène, plus solubles dans le chloroforme et dans l'alcool méthylique, presque insolubles dans le toluène, l'éther et l'éther de pétrole.

L'acide sulfurique concentré la dissout en prenant une coloration verte. L'ammoniaque la précipite de ses sels à l'état amorphe. Ses solutions salines ne précipitent pas par le chlorure de platine ; elles précipitent abondamment par : le tannin, les acides picrique et phosphotungstique, le chlorure d'or, l'iodocadmate et l'iodomercurate de potassium.

Le *sulfate* cristallise en longs prismes solubles dans l'eau. Le *chlorhydrate* forme des sphérolites peu solubles. Le *chloraurate* $C^{29}H^{43}AzO^{7}.HCl.AuCl^{3}$ est en flocons jaunes, amorphes.

Jervine $C^{26}H^{37}AzO^{3}$. — Elle cristallise dans l'alcool en prismes à éclat vitreux, fusibles à 238-242°, solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'alcool amylique, le chloroforme, l'acétone, très peu solubles dans l'éther, presque insolubles dans le benzène et dans l'éther de pétrole. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration jaune, qui passe au vert, puis au vert sale.

L'ammoniaque la précipite de ses sels en aiguilles. Ses solutions salines donnent des précipités par : les acides picrique et phosphotungstique, l'iodomercurate de potassium, les chlorures d'or et de platine ; elles ne précipitent pas par le chlorure mercurique.

Le *sulfate* est peu soluble ; l'*acétate* et le *phosphate* sont très solubles. Le *chlorhydrate* $C^{26}H^{37}AzO^{3}.HCl.2H^{2}O$ cristallise dans l'alcool en prismes à quatre pans, peu solubles dans l'eau. Le *nitrate* $C^{26}H^{37}AzO^{3}.AzO^{3}H$ cristallise dans l'alcool en prismes hexagonaux, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune d'or, qui passe bientôt au brun. Le *chloraurate* $C^{26}H^{37}AzO^{3}$ $HCl.AuCl^{3}$ forme des cristaux prismatiques qui se décomposent à 85°. Le *chloroplatinate*

$(C^{26}H^{37}AzO^3.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité amorphe, orangé clair.

Rubijervine $C^{26}H^{43}AzO^2.H^2O$. — Elle cristallise dans l'alcool bouillant en prismes fusibles à 240-246°, peu solubles dans l'alcool froid. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration jaune, qui passe bientôt au rouge, puis au rouge foncé. L'acide chlorhydrique la dissout à chaud en donnant une coloration violette, puis un précipité amorphe, brunâtre. Sa solution dans l'acide phosphorique, chauffée au bain-marie, prend une coloration violette, puis orangée.

Cette base se dissout à chaud dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, l'alcool méthylique ; elle est très peu soluble dans l'éther et dans l'éther de pétrole. Ses solutions salines précipitent par le chlorure d'or, les acides picrique et phosphotungstique, l'iodocadmate et l'iodomercurate de potassium ; elles donnent un louche par le tannin et ne précipitent pas par le réactif de Millon, ni par le chlorure de platine. AD. F.

Sur les α- et β-amyrines, leurs éthers et leurs dérivés bromés ; Alb. VESTERBERG (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3186). — Quand on épuise la résine-élémi par l'alcool, on obtient, après évaporation de la dissolution alcoolique, une masse représentant 16,5 0/0 du poids de la résine et formée pour les deux tiers ou les trois quarts d'α-amyrine, et pour le reste de β-amyrine (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 1242).

La formule empirique des amyrines est $C^{30}H^{50}O$, ainsi qu'il résulte des analyses ; les nombres trouvés par l'auteur diffèrent de 7 0/0, pour le carbone, de ceux qu'ont obtenus Hess et Johnstone.

Les α- et β-*amyrines* cristallisent toutes deux en longues aiguilles blanches, brillantes, soyeuses, flexibles, facilement solubles dans la benzine, l'éther, l'acide acétique et l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool et la ligroïne froids.

Solubilité dans l'alcool à 19° : α-*amyrine*, 21,36 ; β-*amyrine*, 36,44.

L'α-*amyrine* fond à 181-181°,5 ; son isomère β fond à 193-194°.

Les deux corps sont dextrogyres ; on a trouvé pour l'α-*amyrine* $[\alpha]_D = +91°,59$, et pour la β-*amyrine* $[\alpha]_D = +99°,81$.

Ce sont des alcools secondaires ; ils donnent des éthers par l'action du chlorure de benzoyle et de l'anhydride acétique, et fournissent par l'oxydation au moyen de l'acide chromique des acétones ou aldéhydes en $C^{30}H^{48}O$, qui seront étudiées ultérieurement.

Traitées par le PCl^5, les deux amyrines donnent l'*amyrilène* dextrogyre $C^{30}H^{48}$. L'*α-amyrine* seule est transformée en *lévo-amyrilène* par l'anhydride phosphorique.

Éthers. — Les acétates $C^{30}H^{49}.C^2H^3O^2$ s'obtiennent facilement purs par des cristallisations répétées dans la benzine et l'éther de pétrole. Tous les deux sont dextrogyres ; on a trouvé pour le dérivé α $[\alpha]_D = 77°,00$, pour le dérivé β $[\alpha]_D = 78°,6$.

L'*α-acétamyrine* cristallise en grandes tables rhombiques, fondant à 221° ; la *β-acétamyrine* est en prismes de 1 à 2 centimètres cubes, fondant à 236°.

L'oxydation par l'acide chromique transforme ces acétates en oxyacétamyrine $C^{30}H^{47}O.C^2H^3O^2$.

Les *benzoates* s'obtiennent en chauffant à 130°, aussi longtemps qu'il se dégage de l'HCl, un mélange de 2 parties d'amyrine et de 1 partie de chlorure de benzoyle. Ils répondent à la formule $C^{30}H^{49}.C^7H^5O^2$ et cristallisent facilement dans un mélange d'éther et d'alcool ou dans la ligroïne.

Dérivés bromés. — On prépare d'abord les bromacétamyrines en faisant réagir directement le brome sur les acétamyrines en solution sulfocarbonique ou acétique ; puis on traite les bromacétamyrines par la potasse alcoolique, ce qui donne les bromamyrines.

L'*α-bromamyrine* $C^{30}H^{48}Br.OH$ fond à 177-178°, peu soluble dans l'alcool et l'éther, presque insoluble dans l'éther de pétrole ; pouvoir rotatoire pour $[\alpha]_D = +72°,8$.

L'*α-bromacétamyrine* $C^{30}H^{48}Br.C^2H^3O^2$ cristallise en tables hexagonales ou en prismes presque insolubles dans l'alcool et l'éther, à peine solubles dans la ligroïne même à chaud, très solubles dans le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine, fondant à 268° environ.

La *β-bromamyrine* n'a pu être obtenue cristallisée ; elle est facilement soluble dans l'acide acétique et la benzine, difficilement dans l'alcool et l'éther de pétrole. Le produit séché à 98° fondait à 182-186°.

La *β-bromacétamyrine* est en cristaux prismatiques fondant à 238°, très solubles dans la ligroïne chaude.

La différence de solubilité des bromacétamyrines dans la ligroïne peut être utilisée pour séparer les α- et β-amyrines. L'auteur recommande de traiter le mélange des amyrines par l'anhydride acétique, puis par le brome, et de reprendre le mélange d'acétamyrines bromées par ce solvant ; par l'action de la potasse alcoolique, on revient ensuite aux amyrines. P. C.

Sur la cytisine; A. PARTHEIL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3201). — Husemann et Marmé ont extrait des semences et des autres parties du cytisus laburnum et aussi des autres cytises un alcaloïde qu'ils ont nommé cytisine et auquel ils ont attribué la formule $C^{20}H^{27}Az^{3}O$.

Le procédé d'extraction employé par ces auteurs est imparfait et ne leur a pas donné une substance pure. On a opéré différemment : les semences grossièrement concassées sont épuisées par de l'alcool additionné d'HCl ; la dissolution alcoolique est desséchée, et l'extrait repris par l'eau et filtré. On ajoute au liquide filtré de l'acétate de plomb, qui précipite la plus grande partie des matières colorantes; on filtre de nouveau et on traite le liquide par une lessive de potasse qui s'empare de l'HCl, et par l'alcool amylique qui dissout l'alcaloïde.

La dissolution dans l'alcool amylique est traitée par HCl étendu qui s'empare de la cytisine à l'état de chlorhydrate.

Par évaporation de cette dernière solution aqueuse, on obtient un produit faiblement teinté, qu'on décolore complètement par des lavages à l'alcool absolu froid.

Enfin on le purifie par des cristallisations répétées dans l'eau. On obtient aisément le chloroplatinate $C^{11}H^{14}Az^{2}O.H^{2}PtCl^{6}+2,5H^{2}O$, ainsi que le sel d'or $C^{11}H^{14}Az^{2}O.HAuCl^{4}$; ce dernier est très peu soluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'eau chaude aiguisée d'HCl, d'où on l'obtient cristallisé en courtes aiguilles rouge-brun. Il fond à 212-213°.

D'après ces analyses, la formule de la cytisine est donc $C^{11}H^{14}Az^{2}O$. Mais c'est précisément la formule de l'*ulexine* extraite de l'*ulex Europeus* par Gerrard. Des recherches ultérieures établiront si les deux corps sont identiques ou seulement isomériques.

P. C.

Sur les produits cristallisés contenus dans les euphorbiacées; YOSHISUMI TAHARA (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3347). — Les semences d'*euphorbia lathyris* renferment 0,9 0/0 d'esculétine et 0,024 0/0 d'un autre corps cristallisé fondant à 193°, dont l'auteur n'a pu faire l'étude faute de matière.

P. C.

Sur les principes immédiats de la racine de scopolia atropoïdes; E. SCHMIDT [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**. p. 435-441]. — De même que M. Siebert [*Bull.* (3), t. **4**, p. 454], l'auteur a constaté que la racine de scopolia atropoïdes

renferme de l'hyoscyamine, de l'hyoscine, des traces d'atropine, et de la scopolétine. Il y a trouvé en outre une substance de la même famille que la cholestérine, la *phytostérine*, fusible à 133-134°. Il a trouvé enfin que la scopolétine, chauffée avec de l'acide iodhydrique, perd un groupe méthyle et se convertit en esculétine : la scopolétine est donc une méthylesculétine, isomérique avec le produit obtenu par MM. Tiemann et Will par l'action de l'iodure de méthyle sur l'esculétine. AD. F.

Sur l'essence de kesso; J. BERTRAM et **E. GILDEMEISTER** [*Arch. d. Pharm.*, (3), t. **28**, p. 483-493]. — La racine de *valeriana officinalis angustifolia*, appelée au Japon kesso ou kanokoso, fournit par distillation dans un courant de vapeur d'eau 8 0/0 d'une essence ayant pour densité 0,996.

Les auteurs ont soumis cette essence d'abord à la distillation fractionnée dans un courant de vapeur d'eau, puis à la distillation au thermomètre. Ils ont pu isoler les principes immédiats suivants:

Au-dessous de 155°, des aldéhydes et des acides gras qui n'ont pas été déterminés;

A 155-160°, du pinène lévogyre. Ce composé a été caractérisé par son pouvoir rotatoire (-53°5') et par la formation de son dérivé nitrosé, fusible à 131°;

A 170-180°, du dipentène (caractérisé par son chlorhydrate, fusible à 49-50°, et par son bromure, fusible à 123°);

A 200-220°, un mélange de bornéol et de terpinéol;

A 220-260°, un mélange d'éthers acétique et isovalérique du bornéol;

A 260-280°, un composé qui paraît être un sesquiterpène;

Enfin, vers 300°, un produit que la potasse alcoolique dédouble en acide acétique et *alcool kessylique* $C^{14}H^{24}O^{2}$. Cet alcool forme de beaux cristaux orthorhombiques, fusibles à 85°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole. Il bout à 155-156° sous 11 millimètres, et à 300-302° sous la pression atmosphérique. En solution alcoolique à 10 0/0 et sous une épaisseur de 100 millimètres, il dévie à gauche le plan de polarisation de —3°39'.

L'*éther acétique* $C^{14}H^{23}O(OC^{2}H^{3}O)$ est un liquide huileux, bouillant à 178-179° sous 15-16 millimètres et vers 300° sous la pression atmosphérique. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'éther de pétrole. Sous une épaisseur de 100 millimètres, il dévie à gauche de 70°6'.

Oxydé par le mélange chromique, l'alcool kessylique perd

2 atomes d'hydrogène et fournit des aiguilles de la formule $C^{14}H^{22}O^2$, fusibles à 104-105°, bouillant à 162-163° sous 11 millimètres et à 305-307° sous la pression atmosphérique. Ce composé ne paraît pas donner de dérivé avec la phénylhydrazine, ni avec l'hydroxylamine. En solution alcoolique à 10 0/0 et sous une épaisseur de 100 millimètres, il dévie à droite le plan de polarisation de 18°6'. AD. F.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur une cause d'erreur dans les dosages d'acide sulfurique ; E. de MEYER [*Journ. prakt. Ch.*, (2) t. **42**, p. 270]. — L'auteur a constaté que les produits sulfurés contenus dans le gaz d'éclairage peuvent, par leur combustion, introduire de l'acide sulfurique dans les liquides soumis à l'évaporation dans des vases ouverts sur un bain-marie. Le poids d'acide sulfurique ainsi introduit dans une capsule de porcelaine a été dans une expérience ayant duré six heures, de $0^{gr},014$ (SO^3); dans une autre expérience ayant duré douze heures, il a été de 0,010 (SO^3). AD. F.

Nouvelle méthode de dosage des peroxydes alcalino-terreux ; G. KASSNER [*Arch. d. Pharm.*, (3) t. **28**, p. 432-435]. — La méthode de dosage proposée par l'auteur est fondée sur ce fait que le ferricyanure de potassium, mis en contact avec du bioxyde de baryum, passe à l'état de ferrocyanure double de potassium et de baryum, en même temps qu'il se dégage de l'oxygène :

$$Fe^2Cy^{12}K^6 + BaO^2 = (FeCy^6)^2(K^6Ba) + O^2.$$

On opère comme il suit : on triture avec de l'eau environ $0^{gr},2$ du peroxyde à analyser, puis on ajoute à la masse du ferricyanure de potassium chimiquement pur et cristallisé (environ 5 fois le poids du peroxyde). Le dégagement d'oxygène commence aussitôt ; on peut l'activer en chauffant doucement. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, on dose le ferrocyanure formé à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potassium. AD. F.

Liqueur hydrotimétrique inaltérable ; DENIGÈS (*Bull. Soc. pharm. Bordeaux*). — Pour obvier aux inconvénients que présente la liqueur hydrotimétrique de Boutron et Boudet, qui souvent, à basse température, abandonne des cristaux de savon, M. le Dr Denigès la prépare de la façon suivante :

Il met, dans un ballon de 1 litre, 25 grammes de savon blanc en menus morceaux, et un demi-litre d'alcool à 90°; il chauffe à l'ébullition jusqu'à dissolution du savon, introduit alors le liquide dans un vase à précipitation en y ajoutant 250 centimètres cubes d'eau distillée et abandonne le mélange pendant deux ou trois jours, dans un endroit très frais. Au bout de ce temps, si la solution a déposé, il jette le tout sur une toile, exprime la masse et filtre le liquide sur papier.

On titre alors la liqueur ainsi obtenue avec la solution d'épreuve, contenant 0gr,59 d'azotate de baryum par litre, et on calcule quelle quantité d'eau il faut y ajouter pour que 22 divisions de la burette équivalent à 40 centimètres cubes de la solution d'azotate de baryum. A. et P. B.

Dosage de la galactose ; E. STEIGER (*Zeitschrift fur analytische Chemie*, 1889, p. 444, et *Dingl. Journ.*, t. **275**, p. 88). — On chauffe dans un Becherglass 60 centimètres cubes de liqueur de Fehling étendus avec 60 centimètres cubes d'eau. Le liquide étant en pleine ébullition, on ajoute 25 centimètres cubes de la solution de galactose et on continue à faire bouillir pendant 3 ou 4 minutes. On rassemble l'oxydule de cuivre ainsi formé sur un filtre en amiante, et on le réduit dans un courant d'hydrogène.

L'auteur a trouvé pour le pouvoir réducteur de la galactose les nombres suivants :

Milligrammes de galactose.	Cuivre réduit en milligrammes.
mgr	mgr
250,0	434,5
237,5	411,8
225,0	393,6
212,5	375,0
200,0	354,2
187,5	335,0
175,0	316,4
162,5	397,6
150,0	277,5
137,5	254,0
125,0	232,7
112,0	211,1
100,0	188,7
87,5	165,4
75,0	142,4
62,5	120,2
50,0	94,8
37,5	73,1
25,0	49,9

A. et P. B.

Dosage de l'amidon des grains qui ne doivent pas être cuits sous haute pression; MAERCKER (*Handbuch der Spiritusfabrication*, et *Dingl. Journ.*, t. **275**, p. 86). — Maercker décrit ainsi le procédé de Reincke :

On prend 3 grammes de grains finement moulus qu'on enferme dans un morceau de papier à filtrer et qu'on place ainsi dans un appareil à extraction de Soxhlet, où ils sont traités par l'éther qui enlève la matière grasse.

On introduit alors le filtre avec la substance dans un ballon, puis 100 grammes d'eau environ; on fait bouillir une demi-heure et on laisse refroidir à 65°; on ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'un extrait de malt normal (100 grammes de malt dans 1 litre d'eau), on maintient une demi-heure à 65°, on fait bouillir un quart d'heure et on fait une deuxième saccharification, pendant une demi-heure à 65°, en ajoutant de nouveau 10 centimètres cubes d'extrait normal de malt; on fait bouillir, on filtre et on porte à 250 centimètres cubes.

On prélève 200 centimètres cubes de liquide filtré, on y ajoute 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,125, et on chauffe pour saccharifier la dextrine; on neutralise, on porte à 500 centimètres cubes et on prélève 50 centimètres cubes pour le dosage du sucre.

L'examen microscopique montre qu'il ne reste que des quantités insignifiantes d'amidon non attaqué.

L'opération va moins bien avec les grains non débarrassés de graisse, mais il n'est pas nécessaire de traiter par l'éther les substances pauvres en matières grasses, la pomme de terre, par exemple. A. et P. B.

Réaction du raffinose et du saccharose; J. WEISBERG (*Ihl. Chem. Ztg.*, t. **9**, p. 231). Une solution alcoolique d'α-naphtol, additionnée d'acide sulfurique exempt de vapeurs nitreuses et d'acide nitrique, donne avec ces deux sucres une coloration violette assez intense pour permettre d'en déceler de petites quantités.

L'acide sulfurique employé ne doit pas donner, avec la diphénylamine, de coloration bleue. A. et P. B.

Dosage de la pectine dans la betterave; PELLET (*Sucrerie indigène*, t. **36**, n° 14). — On caractérise la présence de la pectine dans la betterave en traitant par l'eau bouillante la pulpe épuisée de sucre par l'alcool; on obtient ainsi une solution

déviant fortement la lumière polarisée; le dosage peut se faire, d'après l'auteur, de la façon suivante :

Dans un petit cylindre en cuivre, haut de 7 à 8 centimètres et de 4 centimètres de diamètre, on place 26gr,048 de pulpe obtenue avec la râpe Pellet et Lomont, à taille Keil; cette râpe fournit la pulpe sous une forme qui permet la séparation du sucre par diffusion instantanée et à froid.

On lave la pulpe à l'eau distillée après l'avoir humectée avec de l'alcool; on facilite ainsi la filtration et on continue le lavage pour lequel on emploie 2 litres d'eau environ.

Pour plus de sécurité, on s'assure par l'examen au polarimètre que la dernière eau de lavage ne contient plus de sucre.

Toute la pulpe est alors mise dans un ballon de 600 à 700 centimètres cubes avec 400 centimètres cubes d'eau et on porte à l'ébullition pendant 1 heure environ. On complète ensuite à 400 centimètres cubes, on clarifie le liquide par addition d'une petite quantité de silice précipitée et calcinée, on filtre et on examine au polarimètre. On rapporte la déviation à 100 grammes de betteraves et le nombre ainsi trouvé, divisé par 3,75, pouvoir rotatoire de la pectine, représente la teneur centésimale de la betterave en pectine.

A. et P. B.

Recherche de la saccharine ; C. SCHMIDT (*Stazioni sperimentali agrarie italiane*, août 1890, et *Zeitschrift fur analytiche Chemie*, 1889, t. **28**, p. 713). — L'auteur transforme la saccharine en acide salicylique. Il traite la substance à examiner par l'éther, élimine ensuite le dissolvant par distillation et chauffe le résidu, additionné d'une solution concentrée de soude caustique, pendant une demi-heure, à 250°, dans un bain de paraffine.

Le produit de la réaction est repris par l'eau ; la solution est acidulée par l'acide sulfurique et ensuite épuisée à l'éther. La solution éthérée est distillée et, dans le résidu, on caractérise l'acide salicylique, qui a pris naissance dans la réaction aux dépens de la saccharine, au moyen du chlorure ferrique.

A. et P. B.

Réaction permettant de reconnaître la dirésorcine, en particulier dans la phloroglucine synthétique ; G. MERZIG et **S. ZEISEL** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 421-424). — La phloroglucine synthétique du commerce, préparée par la fusion de la résorcine avec de la soude, renferme presque toujours des traces de dirésorcine, qu'on ne peut déceler

ni par l'analyse ni par le point de fusion du produit. On peut reconnaître cette impureté grâce à la réaction colorée suivante, que présentent la dirésorcine et ses dérivés acétiques.

On dissout quelques milligrammes de substance dans 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré, on ajoute 1 ou 2 centimètres cubes d'anhydride acétique et on chauffe pendant 5 ou 10 minutes au bain-marie bouillant. La dirésorcine fournit dans ces conditions une coloration bleu-violet intense, qui disparaît par un excès d'eau ou d'alcali.

La phloroglucine pure ne donne, dans les mêmes conditions, qu'une coloration jaune ou jaune-brun. AD. F.

Sur une réaction quantitative de la lignine; R. BENEDIKT et **M. BAMBERGER** (*Mon. f. Chem.*. t. **11**, p. 260-268). — Les auteurs ont constaté que toutes les variétés de bois, soumises à l'ébullition avec un mélange d'acide iodhydrique et d'anhydride acétique, fournissent une assez forte proportion d'iodure de méthyle. Ils admettent que ce composé prend naissance aux dépens de la lignine, et que la proportion d'iodure de méthyle obtenue avec les différentes sortes de bois, ou avec les matières qui proviennent de la transformation du bois (pâte à papier, lignites, etc.), peut servir au dosage relatif de la lignine contenue dans ces matières.

On trouvera dans le mémoire original un tableau indiquant la proportion d'iodure de méthyle fournie par un grand nombre de bois différents : cette quantité est voisine de 20 0/0 en moyenne.

AD. F.

Sur une réaction des albuminoïdes; C. RUCHE (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 317). — On ajoute à la matière albuminoïde, dissoute ou non, deux ou trois gouttes d'une solution étendue et alcoolique d'aldéhyde benzoïque, et en même temps une grande quantité d'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique concentré et une goutte de sulfate ou de chlorure ferrique. Il se produit, après quelque temps, plus rapidement à l'ébullition, une couleur bleue foncée. Cette réaction réussit avec toutes les albumines sur lesquelles l'auteur a expérimenté : l'albumine de l'œuf, l'albumine du sang, la caséine, la fibrine du sang, mais moins bien avec la fibrine végétale et la légumine. Cette réaction, d'après Kosch, semble pouvoir s'appliquer à la recherche au microscope de l'albumine. A. et P. B.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Nouveau procédé de fabrication du chlore, A. REYCHLER. (D. R. P. n° 51450 ; *Zeit. f. angew. Chemie.* 1890, p. 247.) — Si on concentre une solution aqueuse renfermant 1 molécule de chlorure de magnésium, 1 molécule de chlorure de manganèse et 1 à 2 molécules de sulfate de magnésium, on obtient, lorsque la majeure partie de l'eau a été éliminée, et lorsque la température s'est élevée à 140°-160°, un dégagement d'acide chlorhydrique ; il reste un résidu gris-rosé, dur, cassant, très hygroscopique, formé d'un mélange de sulfate de magnésium, de chlorure de manganèse et d'oxychlorure de magnésium presque entièrement privé d'eau.

La matière est amenée dans un four à moufle, dans lequel on la fait avancer progressivement d'une extrémité à l'autre, de la partie la plus froide à la partie la plus chaude ; elle est ainsi portée progressivement au rouge sombre au contact de l'air humide sans arriver à fusion. Il se dégage dans ces conditions un mélange d'acide chlorhydrique et de chlore et il reste un résidu noir, poreux, consistant, formé d'un mélange intime de sulfate de magnésium anhydre et de manganite de magnésium, auquel l'auteur attribue la formule $Mg^3Mn^3O^8$. Du reste ce résidu est plus ou moins riche en oxygène suivant la façon dont a été conduit le grillage.

Quoi qu'il en soit, le mélange primitif perd dans ces conditions la presque totalité de son acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique qui se dégage dans l'opération ne renferme qu'une petite quantité de chlore libre et est conduit par une canalisation spéciale dans des appareils d'absorption.

Si on ajoute au résidu de l'opération une quantité calculée d'acide chlorhydrique, il se dégage du chlore (le quart environ du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique ajouté) par l'action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes supérieurs du manganèse. On régénère en même temps la solution primitive de chlorure de manganèse, de chlorure et de sulfate de magnésium.

Le procédé est donc continu et peut servir à transformer la totalité de l'acide chlorhydrique en chlore.

La réaction se passe de la même façon avec les mélanges suivants : 1 partie (même jusqu'à 1/3) de chlorure de manganèse et des quantités équivalentes de chlorure de magnésium ou de cal-

cium, ou du mélange de chlorure de magnésium et de calcium, ou de sulfate de magnésium, de sulfate calcium ou du mélange des deux ou même de sulfate de manganèse.

D'après cela on peut supprimer le chlorure de magnésium et employer un mélange de chlorure de manganèse et de sulfate de magnésium ou de sulfate de calcium. A. et P. B.

Nouveau procédé de fabrication du chlore ; P. de WILDE et **A. REYCHLER**. (Eng. Pat. n° 17272. *Soc. Chim. Ind.*, t. **9**, p. 510.) — Ce procédé est un perfectionnement du précédent. Il consiste à faire passer successivement un courant de gaz acide chlorhydrique et d'air sur certains mélanges de sels secs portés à une température convenable. Le produit est placé dans des cylindres en fonte ou en terre réfractaire, communiquant les uns avec les autres et disposés en batterie comme les cylindres de l'appareil Hargreaves pour la fabrication du sulfate de soude.

Les gaz qui se dégagent de cet appareil contiennent de 20 à 25 0/0 de chlore libre et peuvent être utilisés directement pour la préparation des chlorates et des hypochlorites.

Au lieu de faire arriver successivement l'acide chlorhydrique et l'air, on peut envoyer dans les appareils le gaz chlorhydrique venant des fours à sulfate, contenant la quantité voulue d'air.

De cette façon l'opération est continue, mais les gaz qui sortent de l'appareil sont moins riches en chlore; ils renferment de l'acide chlorhydrique et de la vapeur d'eau qu'il faut condenser avant d'utiliser le chlore.

Les produits employés et que les auteurs mentionnent dans leur brevet sont les suivants :

1° Un mélange de sulfate de magnésium et de magnésie, qu'on obtient à l'état sec et poreux comme il a été indiqué dans le brevet précédent. Au rouge sombre, le gaz chlorhydrique, agissant sur ce produit, le transforme en un mélange de sulfate de magnésium, de chlorure et d'oxychlorure de magnésium. En présence de l'oxygène de l'air, le chlorure et l'oxychlorure se décomposent, donnent du chlore et le mélange primitif est régénéré.

2° Un mélange de sulfate de magnésium et de manganite de magnésium, qu'on obtient, d'après le brevet précédent, en chauffant dans un four à moufle des quantités équivalentes de sulfate de magnésium, de chlorure de magnésium et de chlorure de manganèse hydratés. Le gaz chlorhydrique agit sur ce mélange porté au rouge naissant, vers 425°, de la façon suivante :

$$3SO^4Mg + Mn^3Mg^3O^8 + 16HCl = 3SO^4Mg + 3MgCl^2 + 3MnCl^2 + 8H^2O + Cl^4$$

Un quart du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique se dégage à l'état de chlore gazeux concentré et les trois quarts restants sont transformés en chlorure de magnésium et chlorure de manganèse anhydres.

Si l'on dirige alors sur la masse chauffée vers 525° un courant d'air sec, un nouveau dégagement de chlore se produit d'après l'équation suivante :

$$3MgSO^4 + 3MnCl^2 + 3MgCl^2 + O^8 = 3MgSO^4 + Mn^3Mg^3O^8 + Cl^{12}.$$

Le mélange de sulfate de magnésium et de manganite de magnésium se trouve reconstitué et peut de nouveau être soumis à l'action du gaz chlorhydrique au-dessous du rouge naissant, opération qu'on fera suivre d'un nouveau traitement à l'air au rouge naissant, et ainsi de suite.

Il y a donc dans le procédé une période de chloruration ne donnant qu'une minime quantité de chlore et une période d'oxydation donnant beaucoup de chlore.

3° Un mélange de sulfate de magnésium et de peroxyde de manganèse Mn^3O^4 qu'on obtient en calcinant un mélange de sulfate de magnésium et de chlorure de manganèse.

Le chlorure de manganèse ou le chlorure de magnésium seuls ou le mélange des deux, fondent avant d'avoir obtenu la température voulue. L'addition de sulfate de magnésium au mélange, a pour but de rendre la matière consistante, non fusible et poreuse ; ce sel paraît en outre faciliter les réactions chimiques.

4° Le sulfate de magnésium employé pour diluer le mélange des chlorures peut être remplacé par le sulfate de toute autre terre alcaline, par un phosphate, arséniate, ou silicate, ou même par du sable, en un mot, par toute substance infusible qui ne peut modifier le sens des réactions.

5° Les auteurs revendiquent particulièrement l'addition, au mélange des chlorures, de sulfate de magnésium ou de tout autre corps capable de favoriser la décomposition à haute température.

Le gaz acide chlorhydrique nécessaire à la réaction et qu'on envoie alternativement avec l'air dans les appareils doit être aussi pur que possible. Les auteurs emploient les gaz des fours à sulfate ou celui qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique à 60°B sur la solution d'acide chlorhydrique du commerce. Pour cela, ils font tomber en même temps les deux acides dans une tour en plomb de 4 à 5 mètres de hauteur rempli de coke; il se dégage du

gaz chlorhydrique et on recueille au bas de la tour de l'acide sulfurique que l'on concentre. A. et P. B.

Même sujet ; P. de WILDE et **A. REYCHLER.** — Dans une brochure intitulée : *Nouveau procédé de préparation du chlore*, qui a été publiée dans le *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, 1890, p. 1109, les auteurs rendent compte des essais industriels de leur procédé.

Ces essais, qui ont donné des résultats très encourageants, ont été faits dans un petit appareil Deacon, installé dans la papeterie de MM. Naeyer et Cie, à Willebroeck, près d'Anvers.

Le chlore obtenu a été transformé en chlorure de chaux liquide, l'usine n'ayant pas d'installation pour fabriquer le chlorure de chaux solide.

L'acide chlorhydrique nécessaire était produit par l'action de l'acide sulfurique à 60°B chaud, sur l'acide chlorhydrique du commerce, comme il a été dit plus haut.

La matière occupait dans le cylindre de l'appareil une hauteur de $2^m,30$ environ et était maintenue constamment vers le rouge naissant.

L'appareil ne possédant qu'une tuyauterie, on faisait passer successivement l'acide chlorhydrique et l'air. Un appareil définitif possédera deux tuyautages, l'un pour l'air et l'autre pour l'acide chlorhydrique, chauffés chacun à la température convenable, 525° pour le premier et 425° pour le second. Le tuyautage pour le gaz chlorhydrique aura un foyer spécial. La masse sera maintenue d'une façon constante au rouge naissant. Le tuyautage pour chauffer l'air sera logé dans le four autour du cylindre contenant la matière.

Les auteurs n'ont pas essayé, jusqu'à présent, le traitement mixte et simultané avec un mélange d'air et d'acide chlorhydrique, comme dans le procédé Deacon.

Bien que les résultats obtenus au laboratoire soient supérieurs à ceux qu'on atteint dans le Deacon, ils doivent s'effacer vis-à-vis des résultats très supérieurs qu'on atteint dans le traitement alternatif.

Pour obvier aux inconvénients apparents du traitement alternatif, on pourrait d'ailleurs disposer les installations de manière à desservir avec le même matériel deux fours de décomposition, l'un étant en période de chloruration, pendant que l'autre est en période d'oxydation. Les deux périodes ont sensiblement la même duré .

Malgré les conditions défavorables dans lesquelles se trouvait l'appareil, les auteurs sont parvenus à décomposer jusqu'à 76,7 0/0 du gaz chlorhydrique ; en moyenne on atteint de 65 à 76 0/0.

Vers la fin de la période de chloruration il y a évidemment une certaine quantité de gaz chlorhydrique qui traverse la matière sans s'y arrêter. Cette quantité est d'autant plus considérable qu'on cherche à chlorurer davantage la matière et que la couche de celle-ci est moins épaisse.

Pendant la période de chloruration, les gaz, après avoir traversé la colonne de lavage, placée à la fin de l'appareil et destinée à absorber le gaz chlorhydrique, renferment surtout du chlore et de l'oxygène. La proportion de ce dernier augmente avec la température de l'appareil décomposeur.

Pendant la période d'oxydation, les gaz qui sortent de l'appareil décomposeur renferment en moyenne de 18 à 20 0/0 en volume de chlore et de 1 à 2 0/0 en volume de gaz chlorhydrique. Le restant est de l'azote et de l'oxygène de l'air non utilisé. Le gaz chlorhydrique provient problablement de l'intervention de l'humidité contenue dans l'air. Sans aucun doute, l'emploi d'air sec augmenterait le rendement en chlore.

En desséchant préalablement l'air, les auteurs comptent décomposer 72 à 75 0/0 du gaz chlorhydrique.

Naturellement, vers la fin de l'oxydation, la richesse des gaz diminue et tombe jusqu'à 2 0/0 de chlore ; mais il est inutile, dans la pratique industrielle, d'aller jusque-là et on peut reprendre le travail de chloruration quand les gaz ne renferment plus que 8 0/0 de chlore par exemple.

Avec les 900 kilogrammes de matière que contenait leur appareil, les auteurs ont pu préparer 150 kilogrammes de chlore par 24 heures.

Selon eux, un appareil contenant 6,000 kilogrammes de matière occupant un peu moins de 7 mètres cubes, pourrait produire 1 tonne de chlore par 24 heures, c'est-à-dire de 20 à 24 tonnes de chlorure de chaux par semaine.

Il est fort probable que, pour la chloruration, les gaz pauvres en acide chlorhydrique, tels qu'ils sortent d'un appareil Hargreaves, pourront servir utilement.

La transformation de l'acide chlorhydrique en chlore par ce procédé reviendrait, d'après les auteurs, à un prix inférieur de moitié environ à celui obtenu par le procédé Deacon.

En outre, contrairement à ce qui se passe dans le procédé Deacon,

la matière ne perd pas de ses propriétés décomposantes sous l'influence de l'acide sulfurique et du chlorure d'arsenic que renferme l'acide chlorhydrique; ces impuretés n'amènent aucun arrêt dans la marche des réactions et la matière conserve toute son activité.

Les auteurs résument ainsi les avantages de leur procédé :

1° Basé sur deux réactions successives donnant chacune du chlore, le procédé est continu comme celui de Deacon;

2° En employant deux fours de décomposition, l'un en période de chloruration, l'autre en période d'oxydation, on pourra, avec le même matériel, produire dans le même temps une quantité sensiblement double de chlorure de chaux pour une même installation;

3° La latitude dont nous disposons dans les températures met la matière à l'abri de la détérioration par excès de chaleur; la surveillance sera moins étroite, et il ne faudra pas l'intervention d'ouvriers spéciaux;

4° La matière, moins exposée à la contamination que la matière Deacon, pourra durer longtemps sans renouvellement. Ce dernier se fera à peu de frais;

5° La richesse des gaz en chlore permettra la préparation de chlorures de chaux à haut titre;

6° La partie du décomposeur où le mélange est déposé, étant entourée d'une enveloppe en tôle, les gaz seront exempts d'acide carbonique;

7° On atteindra un rendement minimum de 70 0/0 d'acide chlorhydrique décomposé;

8° Les quatre cinquièmes de l'acide chlorhydrique non décomposé pourront être recueillis à l'état d'acide muriatique concentré et rentrer dans la fabrication;

9° On pourra employer probablement, lors de la chloruration, les gaz acides peu riches, fournis par le procédé Hargreaves ou la décomposition du chlorure de magnésium;

10° Eu égard au rendement, la dépense en combustible et main-d'œuvre sera sensiblement moindre que dans le procédé Deacon;

11° En employant du gaz chlorhydrique pur obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide chlorhydrique, on pourra greffer sur le procédé la préparation industrielle de l'oxygène, marchant de pair avec celle du chlorate de potassium et des hypochlorites liquides. A. et P. B.

Recherches sur le procédé Bang et Rufin pour l'épuration des alcools; L. LIEBERMANN (*Zeitschrift fur Spiritusindustrie*, t. **12**, p. 205, et *Dingl. Journ.*, t. **275**, p. 80). — 1° Le procédé de Bang et Rufin pour l'épuration des alcools se prête mal à l'élimination des aldéhydes; lorsque les alcools renferment de grandes quantités de produits de tête, ceux-ci diminuent cependant dans une certaine proportion, mais cette diminution doit être plutôt attribuée à l'action des alcalis que l'on ajoute avant le traitement qu'à celle des huiles minérales.

2° Pour l'élimination des fuselöle l'action est beaucoup plus marquée, mais il est impossible de les enlever complètement.

3° Le procédé Bang et Rufin donne des alcools ayant perdu toute mauvaise odeur, bien qu'ils renferment encore des impuretés en quantité appréciable.

Telles sont les conclusions que l'auteur tire de ses recherches faites industriellement et au laboratoire, sur un alcool brut artificiel renfermant :

2 litres d'alcool pur à 94,6 °/₀ additionnés de 100 centimètres cubes d'un mélange de 50 centimètres cubes d'alcool amylique, 5 centimètres cubes d'alcool isopropylique, 2 centimètres cubes d'alcool propylique normal, 20 centimètres cubes d'aldéhyde éthylique, 20 centimètres cubes d'aldéhyde valérianique et 3 centimètres cubes de furfurol. A. et P. B.

Épuration des jus de betteraves par les fluosilicates; procédé VIVIEN et LEFRANC (*Bull. de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie*, août 1890). — On emploie, pour épurer et décolorer les jus de betteraves, les fluosilicates de plomb et de fer. Ces réactifs agissent à la fois par leur acide et leurs bases; l'acide fluosilicique s'empare de la potasse et les bases des acides organiques. On arrive ainsi à diminuer considérablement la quantité de matières salines contenues dans les jus et qui gênent considérablement la cristallisation.

Par kilogramme de carbonate de potassium contenu dans les cendres on ajoute $2^{kg},6$ de fluosilicate de plomb, $1^{kg},500$ de fluosilicate ferreux et $1^{kg},350$ de fluosilicate ferrique; on brasse et on passe au filtre-presse. On neutralise ensuite par la chaux jusqu'à faible alcalinité, on filtre à nouveau et on sature les dernières traces de réactif par l'acide phosphorique.

Pour récupérer les réactifs, on calcine les précipités; le plomb est réduit par les matières organiques et il se dégage du fluorure

de silicium qu'on recueille pour préparer l'acide fluosilicique; il reste du fluorure de potassium qui, traité par la chaux, donne du fluorure de calcium, qui rentre dans le travail, et de la potasse caustique. A. et P. B.

Synthèse d'un hydrate de carbone; BALLO (*Zeitschrift fur Spiritusindustrie*, t. **12**, p. 207, et *Dingl. Journ.*, t. **275**, p. 132). — L'auteur a obtenu, par l'action de l'acide tartrique sur le sulfate de fer, une substance ayant la formule et les propriétés de l'arabinose et qu'il a appelée isoarabinose. L'étude de ses combinaisons avec la chaux et le plomb l'a conduit à la formule $C^6H^{10}O^5$. L'isoarabinose se présente sous la forme d'une masse sirupeuse incolore, facilement miscible à l'eau, ne réduisant pas la liqueur de Fehling et déviant à droite le plan de polarisation. A. et P. B.

Sur l'amylodextrine de Naegeli et sa production en partant de l'amidon soluble; BROWN et **MORRIS** (*Chemical Society*, juin 1889, et *Dingl. Journ.*, t. **275**, p. 133). — Quand on prépare l'amylodextrine en laissant en contact pendant très longtemps de la farine avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient, par des lavages à l'eau et des précipitations par l'alcool, des grains cristallins, que l'iode colore en brun rouge, ressemblant beaucoup aux grains d'inuline. A l'état pur, cette substance donne au polarimètre les résultats suivants :

$[\alpha]_{\alpha}$ 3,86	206°25
K 3,86	9,07

qui correspondent à 14,87 de maltose et 85,13 de dextrine.

Cette substance est considérée comme une combinaison; elle n'est pas fermentescible; on ne peut la séparer en ses composants ni par précipitation fractionnée, ni par dissolution fractionnée, ni par la dialyse. Les auteurs la rapprochent, à cause de ses propriétés, de la maltodextrine et lui assignent la formule :

$$C^{12}H^{22}O^{11}.(C^{12}H^{20}O^{10}).$$

La détermination du poids moléculaire, par la méthode de Raoult, leur a fourni les chiffres :

A	0,0086
M	2220

pour la formule $C^{12}H^{22}O^{11}(C^{12}H^{20}O^{10})^6$, on a par le calcul :

A.....	0,0096
M.....	1962

L'amylodextrine est, comme la maltodextrine, rapidement et complètement transformée en maltose. Des recherches plus récentes ont montré que l'amylodextrine a des propriétés qui la rapprochent, d'une part, de l'amidon soluble et, d'autre part, de l'amidon-cellulose. Elle diffère de ces substances par sa solubilité, sa coloration par l'iode, sa structure cristalline et par l'action qu'exercent sur elle la diastase et les acides. L'amidon soluble donne, avec la diastase, un mélange de maltose et de dextrine, tandis que l'amylodextrine est transformée entièrement, dans ces conditions, en maltose. Les auteurs font également remarquer que l'amidon soluble est le premier produit résultant de l'action des acides étendus sur l'amidon et qu'il se transforme lentement en amylodextrine, d'où il résulte en même temps qu'il passe dans le liquide une partie de l'amidon sous forme de dextrose.

A. et P. B.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Soc. d'Imp. Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 23.4.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 13 MARS 1891.

Présidence de M. A. GAUTIER.

M. FRIEDEL présente divers appareils destinés à rendre plus commode le procédé Doyère pour l'analyse des gaz. Les tubes gradués où se fait la mesure sont entourés de manchons remplis d'eau, ce qui permet d'opérer à une température exactement connue. Pour déterminer la solubilité des gaz dans divers dissolvants, on emploie un double tube gradué entouré d'un manchon; on transforme aussi ces mêmes tubes en eudiomètres en y introduisant un fil de platine soudé dans un tube de verre et recourbé à sa partie supérieure, que l'on peut faire rougir par un courant électrique. Enfin M. Friedel remplace, pour l'absorption des hydrocarbures, l'alcool ordinaire par l'alcool amylique. L'introduction des réactifs absorbants s'effectue au moyen d'un robinet placé à la partie intermédiaire du double tube gradué.

M. RIBAN emploie pour l'analyse des gaz une pipette Doyère; mais au lieu d'aspirer avec la bouche, il se sert d'un grand ballon où il a fait le vide à l'avance et qu'il met en communication avec la pipette.

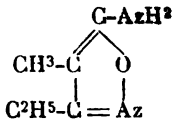
M. ROUSSEAU a étudié la décomposition du manganate de soude en présence d'un excès de soude à des températures variant entre 300 et 1500°. Il a obtenu des manganites hydratés offrant les compositions suivantes :

A 300°	$8MnO^2.Na^2O.5H^2O$
A 800°	$12MnO^2.Na^2O.4H^2O$
A 1000°	$16MnO^2.Na^2O.8H^2O$

On obtient à 1300° le même composé qu'à 300°, et au rouge blanc le même qu'à 800°.

M. HANRIOT, dans l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur

la combinaison potassique du propionylpropionitrile, a obtenu un corps cristallisant en prismes fusibles à 44°, ayant la composition de la monoxime $C^6H^{10}Az^2O$. Ce corps ne se dissout pas dans la potasse ; il se combine, au contraire, avec l'acide chlorhydrique en formant un chlorhydrate bien cristallisé. Il propose de le représenter par la formule



ce qui en ferait un éthylméthylamido-oxazol. Traité par le brome sec, il en fixe une molécule en donnant un corps confusément cristallin que l'eau dédouble à froid en bromure d'ammonium et un corps fusible à 41°, ayant pour formule $C^6H^8BrAzO^2$ qui serait la bromométhyléthyloxazolone. L'amidopyrazol décrit précédemment par MM. Bouveault et Hanriot subit par le brome et l'eau un dédoublement semblable.

L'amido-oxazol, traité par l'acide nitreux, se convertit en un corps $(C^6H^{10}Az^2O)^2O$ fusible à 80° ; quand on le chauffe, il se polymérise en un corps fusible à 280°.

M. Gautier présente une note de M. Popoff relative à la formation de l'urée dans l'organisme au moyen des sels ammoniacaux. M. Popoff démontre que cette formation n'est pas due à l'action des ferments solubles.

M. Villiers a obtenu dans l'action du ferment butyrique sur l'empois d'amidon, à côté des corps qu'il a précédemment décrits, un isomère de l'amidon qu'il nomme cellulosine, bien cristallisé, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, non fermentescible, peu attaquable par les acides. Ce corps peut être converti en éthers par l'action des chlorures acides.

M. Bertrand a obtenu du xylose en chauffant la paille des graminées avec de l'acide sulfurique étendu, la matière qui incruste les parois cellulaires étant dédoublée. Avec la paille d'avoine, on peut extraire 4 0/0 de xylose cristallisé. Ce xylose, traité par l'amalgame de sodium, fournit un sirop qui se combine avec l'aldéhyde benzoïque en donnant un acétal dibenzoïque, comparable à celui de la sorbite. Cet acétal a permis d'extraire la xylite pure, de déterminer le pouvoir rotatoire de cette mannite et d'en préparer l'éther pentacétique qui est sirupeux. L'arabinose, traitée dans les mêmes conditions, n'a rien donné. L'action du brome sur ces glu-

coses ajoute un caractère différentiel. En effet, le xylonate de cadmium se combine aux chlorure et bromure de ce métal pour former des sels doubles, insolubles dans l'alcool, qu'on n'obtient pas avec l'arabinose.

M. Tissier rappelle la synthèse d'alcool amylique effectuée par M. Freund au moyen de l'acide nitreux sur la triméthyléthylamine. Il croit que l'alcool ainsi obtenu est, par suite d'une transposition moléculaire, le méthylisopropylcarbinol. Il a obtenu le triméthyléthol $(CH^3)^3$-C-CH^2OH par hydrogénation de l'aldéhyde correspondante qu'il a décrite précédemment. [Voir *Bull.* (3), t. 5, p. 49.]

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 58. — La colonne émergente dans la mesure des températures par le thermomètre à mercure; par **M. Ch.-Ed. GUILLAUME.**

Malgré ses nombreuses imperfections, le thermomètre à mercure est encore l'instrument le plus commode que l'on puisse employer pour mesurer avec précision des températures comprises entre les points de solidification et d'ébullition du mercure, ce dernier sous les pressions que l'on peut tolérer dans des instruments de ce genre, soit au maximum 4 ou 5 atmosphères. Cependant, si l'on veut obtenir des résultats concordants, il est nécessaire d'observer certaines règles fixes et de faire une étude préalable de l'instrument dont on se sert. On obtient alors avec tous les thermomètres de même matière des indications identiques, dans les limites des erreurs d'observation, c'est-à-dire à quelques millièmes de degré près aux températures inférieures à 100°; les expériences précises aux températures élevées font encore défaut.

Les indications du thermomètre à mercure sont définies par une fonction linéaire de la dilatation du mercure dans le verre, dans la supposition que toutes les parties de l'instrument sont à la même température. Autant que possible, cette condition doit être satisfaite; le thermomètre doit plonger, au moins jusqu'à l'extrémité de la colonne, dans le bain dont il indique la température. Mais la chose n'est pas toujours facile. Autrefois, on employait fréquemment dans ce but le thermomètre à poids; aujourd'hui on se sert de thermomètres à échelle fractionnée ne portant comme division

continue que la partie utile. Cet artifice rend de nombreux services ; mais lorsqu'on ne peut opérer, dans la mesure d'une température de fusion ou d'ébullition, que sur une très petite quantité de substance, l'inconvénient d'une colonne émergente ne peut être évité. Il est nécessaire alors de tenir compte, par une correction convenable, de la fraction d'échelle qui ne se trouve pas à la température cherchée. Cette correction est loin d'être négligeable, comme nous allons le voir. Son expression est

$$c = n\alpha(T - \tau)$$

n étant le nombre de degrés non soumis à la température du réservoir ;
α le coefficient de la dilatation relative du mercure dans le verre, 0,00016 environ ;
T la température cherchée ;
τ la température moyenne des n degrés émergents.

Si, par exemple, la température cherchée est de 400°, le nombre de degrés émergents de 350, et leur température moyenne de 20°, on aura

$$c = 350 : 0,00016(400-20) = 21,3 \text{ degrés.}$$

Il est utile de connaître cette correction à quelques centièmes près de sa valeur.

Dans l'expression de c, on connaît très exactement n et t ; T, qui est la température cherchée, sera connu lorsque nous aurons calculé c ; cette correction pourra, du reste, être déterminée en deux approximations ; mais la difficulté réside dans la détermination de τ, et c'est sur cette mesure que se sont concentrées les recherches faites jusqu'ici.

Regnault et plus tard Kopp plaçaient un thermomètre dans le voisinage de la colonne et admettaient pour celle-ci la température t indiquée par ce thermomètre. Mais on reconnut bientôt que la conductibilité joue un rôle important dans le phénomène et que la correction ainsi calculée est trop forte. Pour en tenir compte, on établit des formules empiriques attribuant à n, α, $(T-\tau)$ des valeurs plus petites que les valeurs observées. C'est dans cette direction que MM. Mousson, Wullner, Holtzmann, Thorpe, Mills, cherchèrent la solution du problème ; M. Thiesen, opérant avec des thermomètres à chemise, déterminait à l'aide de quelques thermomètres la répartition de la température le long de la tige, et tout récemment M. Rimbach a donné des tables de correction convenant à ces thermomètres.

Après quelques recherches préliminaires destinées à déterminer directement la correction des thermomètres employés au Bureau international des poids et mesures, je cherchai à fixer la répartition des températures le long de la tige. Je me servais dans ce but de thermomètres munis d'une ampoule, véritable réservoir soufflé sur la tige. Le thermomètre, primitivement plongé en entier dans l'appareil à ébullition, en était retiré peu à peu, et l'ampoule indiquait la température à une certaine distance de l'appareil, distance que l'on pouvait mesurer exactement, grâce à l'emploi d'un petit obturateur à lame de caoutchouc. Ces expériences montrèrent tout d'abord que les résultats sont extrêmement variables et dépendent, dans une très forte mesure, de circonstances accessoires. Si, par exemple, le thermomètre étant horizontal, on ramène une feuille de papier à une petite distance au-dessous de l'appareil de façon à diminuer les courants d'air, on voit aussitôt le thermomètre monter.

Ces expériences m'ont conduit à un seul résultat digne d'intérêt : c'est que, lorsqu'on laisse émerger une très petite partie du thermomètre, la correction est négligeable parce qu'en même temps n et $T-\tau$ sont très petits ; dans la détermination du point 100 d'un thermomètre divisé en dixièmes de degré, la correction n'atteint pas un millième de degré lorsque le thermomètre émerge de la quantité strictement nécessaire à la lecture.

La variabilité du phénomène conduirait à adopter une formule de correction pour chaque cas nettement spécifié ; mais on conçoit que cette manière d'opérer soit impraticable ; dans la plupart des cas, les observateurs, ayant le choix entre plusieurs formules, n'en emploient aucune et négligent la correction ; un mode de correction, pour être efficace, doit donc être libre de toute formule donnée d'avance ; il doit consister à déterminer la correction au moment où l'on en a besoin. Ces considérations m'ont conduit à employer dans ce but des tiges correctrices, sortes de thermomètres sans réservoir, consistant en un tube capillaire contenant une certaine quantité de mercure. Supposons donc un thermomètre plongeant dans un bain côte à côte avec une tige correctrice. Dans les deux instruments, le mercure est au même niveau et la répartition de la température est exactement la même dans les deux tiges (1). La tige correctrice a été graduée d'avance comme un thermomètre, et la lecture du ménisque nous indique

(1) La quantité dont la tige est plongée dans le bain est évidemment indifférente.

sa température moyenne. La correction qui lui convient est donnée directement par la différence entre la température du bain et celle qu'elle indique. Supposons pour un instant que le thermomètre indique la température exacte T du bain. La distance qui sépare le ménisque du point T de la tige correctrice est en vraie grandeur la quantité qu'il faut ajouter à la lecture du thermomètre pour la corriger. Mesurant donc cette longueur avec un compas, nous pouvons la reporter sur le thermomètre à partir du ménisque; le point ainsi obtenu sera la température corrigée. En réalité, le problème est un peu plus compliqué, puisque nous ne connaissons pas T; mais en adoptant au lieu de cette température celle qui est donnée par le thermomètre, on obtiendra une valeur approchée de la correction, c'est-à-dire une valeur à peu près exacte de la température; recommençant l'opération, on trouve la correction exacte dans les limites que l'on cherche.

Ce procédé de mesure à l'aide d'un compas peut être utile au moment de l'observation pour fournir un renseignement immédiat; mais il est préférable d'inscrire simplement la lecture T et des deux instruments et de multiplier ensuite leur différence par le rapport de la longueur du degré sur la tige et le thermomètre. C'est pour faciliter les mesures que j'ai conseillé à M. Tonnelot d'inscrire sur les tiges la longueur de l'intervalle (0.100), mesuré exactement par la machine qui a servi au tracé.

Les expériences d'essai faites avec des tiges correctrices ont montré que la correction est parfaitement efficace. Une distillation de méthyldiphénylamine brute, exécutée dans le laboratoire de M. G. Vogt à la manufacture nationale de Sèvres, a donné des résultats très réguliers avec des corrections variant entre 0 et 14 degrés (1).

(1) Les premières tiges correctrices construites par M. Tonnelot sur mes indications ont été présentées au Comité international des poids et mesures, dans sa session de 1890. Les résultats de mes expériences ont été communiqués à l'Académie des sciences, le 12 janvier 1891. Il est juste de mentionner ici la revendication de priorité faite par M. Renou le 26 janvier. L'éminent météorologiste, sur le conseil que lui en a donné H. Sainte-Claire-Deville, emploie depuis plus de vingt ans des tiges auxiliaires pour la correction des grands thermomètres servant à mesurer la température du sol. Il y aurait mauvaise foi de ma part à ne pas reconnaître que le moyen employé par M. Renou est identique en principe à celui que je propose Il est très regrettable que ce procédé n'ait pas été généralisé plus tôt et soit demeuré inconnu, car on aurait épargné aux physiciens de longs tâtonnements, et rectifié en temps utile un grand nombre d'erreurs aujourd'hui accréditées sur les constantes thermiques des corps.

N° 53. — Contribution à l'étude du mécanisme de la production de l'urée ; par M. le Dr POPOFF, professeur suppléant à l'Université de Kharkow.

Parmi les diverses hypothèses relatives au mécanisme de l'uropoièse, l'une des plus dignes d'attention est celle de Dreksel, qui pense que l'urée dérive dans l'économie de la déshydratation du carbonate et même du carbamate d'ammonium (1) :

$$CO<^{OAzH^4}_{AzH^2} - H^2O = CO<^{AzH^2}_{AzH^2}.$$

L'on sait, en effet, que les matières albuminoïdes donnent des sels ammoniacaux, et en particulier du carbonate d'ammoniaque, par l'action d'une foule d'agents chimiques, et que ce même sel est abondamment produit par leur destruction bactérienne ou anaérobie. La déshydratation qui interviendrait ensuite serait tout à fait l'analogue de celle qui donne naissance à l'acide hippurique lorsque le glycocolle et l'acide benzoïque se rencontrent dans l'économie. Il est d'ailleurs aujourd'hui démontré que les sels ammoniacaux ingérés se transforment totalement ou partiellement en urée dans l'économie (2). En agissant avec les carbonate, chlorure, acétate, citrate, tartrate d'ammoniaque, Munk a trouvé chez le chien que 53 à 55 0/0 de l'azote ainsi absorbé passent dans les urines à l'état d'urée ; E. Holleworden en a ainsi vu se transformer jusqu'à 86 0/0, et E. Salkowski, chez les lapins, la presque totalité. Mêmes observations ont été faites pour les acides amidés (leucine, tyrosine, acide aspartique), qui se transformeraient d'abord en carbonate ou carbamate d'ammoniaque, puis en urée.

Mais si ce fait important est aujourd'hui établi, il n'en est pas de même de son mécanisme. L'on peut admettre que cette déshydratation résulte de l'action d'un ferment diastasique, et c'est l'opinion qui fut émise par Dreksel ; mais elle n'avait pas été encore soumise au contrôle expérimental.

C'est ce que j'ai essayé de réaliser en faisant digérer, à l'abri de tout ferment figuré étranger, le foie, la rate et le rein, au moment même où ils viennent d'être enlevés à l'animal encore vivant, avec différents sels ammoniacaux.

(1) *Berichte der k. s. Gesellschaft d. Wdissenschaft.* Leipzig, 1875. — Du Bois-Rayond, *Arch. f. Physiol.*, Heft VI, S. 550; 1880.

(2) W. Knierem, *Zeitschr. f. Biolog.*, Bd X, S. 263; 1874. — Salkowski, *Zeitschr. f. Phys. Ch.*, Bd I, S. 1; 1877. — J. Munk, *Zeitschr. f. Phys. Ch.*, Bd II, S. 29; 1878. — E. Holleworden, *Arch. f. Exper. Path. u. Pharmak.*, Bd X, S. 124; 1879. — W. Schröder (Dorpat), *Zeitschr. f. Phys. Ch.*, Bd II, S. 228. — L. Fedor u. E. Voit, *Thier-Chemie Maly's Jaresb.*, Bd XVII; 1881

Si ces sels étaient ainsi transformés en urée, il y aurait lieu d'en conclure à l'existence d'un ferment agissant, comme les diastases, en dehors de toute organisation et de tout phénomène vital ; si, au contraire, il n'y avait pas de production d'urée, en présence d'organes où l'on sait que l'urée se forme en quantité sensible durant la vie, il y aurait lieu d'admettre que cette transformation se fait par un mécanisme où intervient l'activité vitale de la cellule.

Ce travail était compliqué par la nécessité de se mettre entièrement à l'abri de tout ferment figuré étranger, qui aurait pu ou donner de l'urée, ou la détruire une fois formée.

200 centimètres cubes de solutions à 1 0/0 des cinq sels suivants : carbonate, acétate, chlorure, phosphate et sulfate d'ammonium, étaient stérilisés et placés d'avance dans des bocaux bouchés à la ouate et stérilisés. On tuait un chien par piqûre de la moelle allongée, et on le disséquait aussitôt avec toutes les précautions antiseptiques. On recevait son foie, sa rate et ses reins dans des vases stérilisés et bouchés à la ouate. On pulpait une portion de ces organes avec des pinces flambées, et on en transportait une partie dans les flacons contenant déjà les solutions ammoniacales ci-dessus dites. Les flacons, pesés de nouveau, donnaient, par leur augmentation de poids, la quantité de pulpe qu'ils avaient reçue (1). Ces quantités furent les suivantes :

			gr.
I.	Carbonate d'ammonium, 2gr dans 200.	Rate.....	1,8
II.	— —	Rein.....	2,0
III.	— —	Foie.....	3,5
IV.	Acétate d'ammonium, 2gr dans 200....	Rate.....	1,8
V.	— — ...	Rein.....	2,3
VI.	— —	Foie.....	2,0
VII.	Sel ammoniac, 2gr dans 200	Rate.....	2,5
VIII.	— —	Rein.....	3,0
IX.	— —	Foie.....	2,0
X.	Phosphate d'ammonium, 2gr dans 200.	Rate.....	2,0
XI.	— —	Rein.....	2,0
XII.	— —	Foie.....	6,5
XIII.	Sulfate d'ammonium, 2gr dans 200.....	Rate.....	1,8
XIV.	— —	Rein. ...	2,0
XV.	— —	Foie.....	2,0

Ces bocaux furent laissés soixante heures à 38-39° C., en les

(1) Il faut dire cependant que M. Axenfeld a essayé en 1888 de faire macérer 100 grammes de foie avec 0gr,5 à 2 grammes de carbonate d'ammoniaque à 20-40°. Il trouva qu'après digestion le foie ne contenait pas plus d'urée qu'avant et conclut que le foie n'est pas apte à changer le carbonate d'ammoniaque en urée (*Ann. di Chim. e di Pharm.*, 1888, p. 172).

agitant de temps à autre. Avant d'y rechercher l'urée, ils furent examinés minutieusement. Les nos I, II, III, IV, V, VI, X et XIII furent trouvés entièrement libres de bactéries ; les autres contenaient tous le *micrococcus tetragenus*. Avec ou sans microbes, ils furent soumis à la recherche de l'urée d'après la méthode suivante :

Les liqueurs sont filtrées, et le filtratum est précipité par un mélange de nitrate et d'hydrate de baryum qui sépare les sulfates, phosphates et urates. La liqueur *très légèrement acidulée* d'acide acétique est alors précipitée par du nitrate de mercure. On sépare le faible précipité qui se forme ainsi et qu'on s'est assuré ne pas contenir d'urée, et après avoir saturé le liquide par du carbonate de sodium, on ajoute du nitrate de mercure, puis du carbonate de sodium et de nouveau du nitrate, tant qu'il se fait un précipité blanc en liqueur neutre ou très faiblement alcaline. Ces précipités mercuriques étaient lavés et suspendus dans l'eau et décomposés par H^2S. La liqueur filtrée était évaporée dans le vide à 45°, alcalinisée alors faiblement au carbonate de soude, et le résidu repris par de l'alcool à 96° C. On évaporait cet alcool vers 40° C. Il restait d'ordinaire un léger résidu cristallin qu'on a examiné attentivement. Dans aucun cas, il ne s'est formé de cristaux d'azotate ni d'oxalate d'urée. On peut donc affirmer que, dans ces conditions, il ne se forme pas une quantité sensible d'urée.

On a répété les mêmes expériences avec du carbonate et de l'oxalate d'ammoniaque à 1/2 0/0, de l'acétate et du phosphate à 1 0/0. On a pris le foie, la rate et les reins de quatre cochons d'Inde et agi avec les mêmes précautions antiseptiques que ci-dessus. On doit remarquer qu'avec le foie on a transporté dans les solutions stérilisées des sels ammoniacaux une quantité très sensible de sang.

Dans cette nouvelle série d'expériences, le poids des pulpes était relativement plus considérable.

On a pris :

			gr.
I.	Carbonate d'ammoniaque, 1gr dans 200.	Rate....	1,5
II.	— —	Foie....	6,0
III.	— —	Rein....	4,0
IV.	Oxalate d'ammonium, 1gr dans 200. ..	Rate....	1,0
V.	— — .. .	Foie....	9,0
VI.	— —	Rein....	3,5
VII.	Acétate d'ammonium, 4gr dans 400....	Rate....	1,0
VIII.	— — ...	Foie....	14,0
IX.	— —	Rein....	4,0
X.	Phosphate d'ammonium, 4gr dans 400.	Rate....	1,0
XI.	— —	Foie....	13,0
XII.	— —	Rein ...	5,0

Les liquides sont restés en digestion une semaine à 34-38°. Les nos I, II, III, V, VI, VII, VIII, IX et XII étaient exempts de microbes. Les autres contenaient un bacille long et épais en chaîne. Les résultats ont été toujours négatifs. Il ne se fait pas trace d'urée.

Pour contrôler la méthode, on a pris 100 grammes de foie de bœuf qu'on a palpés et additionnés de 0gr,1 d'urée. On a appliqué la méthode ci-dessus décrite et obtenu un poids d'azotate d'urée répondant à 0gr,097 d'urée.

Il est donc certain que la transformation de l'urée dans nos organes ne se fait pas sous l'influence d'un ferment, mais par la cellule vivante. M. Dreksel a supposé plus tard que des forces électriques intervenaient, parce qu'il se forme, en effet, un peu d'urée lorsqu'on fait traverser par des courants continus ou alternatifs des solutions faibles de carbonate d'ammoniaque. Il nous semble que la structure organique et le fonctionnement vital doivent intervenir dans cette transformation aujourd'hui bien certaine des sels ammoniacaux en urée.

Bunge a montré que si l'on fait macérer de la pulpe rénale et du sang avec de l'acide benzoïque et du glycocolle, il ne se fait pas trace d'acide hippurique, mais que si l'on fait au contraire circuler du sang défibriné ayant reçu de l'acide benzoïque et du glycocolle à travers un rein qui vient d'être enlevé à un chien vivant, la synthèse de l'acide benzoïque se produit. Il en est de même si l'on faisait passer des sels ammoniacaux et du sang à travers les reins ou le foie encore vivants (Schrœder et Salomon).

De ces expériences, je crois pouvoir conclure que la transformation des sels ammoniacaux en urée dans l'économie ne peut être attribuée à l'action d'un ferment soluble, mais qu'elle résulte du fonctionnement de la cellule vivante.

Je dois ici tous mes remerciements à M. A. Gautier, chez qui ce travail a été exécuté (à la Faculté de médecine de Paris), et à M. Fauconnier, son chef de laboratoire.

N° 54. — Recherches sur quelques dérivés du xylose; par M. G. BERTRAND.

Dans un travail sur l'analyse de la paille (*C. R.*, t. 110, p. 969), M. Hébert a fait voir qu'on pouvait substituer la paille des céréales au bois de pin, proposé par MM. Wheeler et Tollens, dans la préparation d'une sorte de gomme, donnant du xylose par l'action des acides étendus.

Les traitements indiqués par ces auteurs étant assez pénibles lorsqu'il s'agit de préparer une quantité notable de xylose, nous avons imaginé d'opérer directement sur la paille. Voici la méthode que nous employons. La paille d'avoine, préalablement épuisée par deux macérations dans l'eau tiède, est chauffée avec 10 fois son poids d'eau, contenant un à deux centièmes d'acide sulfurique. Après quelques heures d'ébullition, on soumet à la presse. La liqueur obtenue, traitée par la baryte pour séparer l'acide sulfurique, est concentrée au bain-marie, en prenant la précaution de lui conserver une réaction légèrement acide, mais non alcaline. On reprend l'extrait par l'alcool, et après repos suffisant, on décante et on distille. Il reste un sirop jaune, qui, amorcé avec quelques cristaux de xylose, se prend presque en masse en moins de quarante-huit heures. On essore, et l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant à 95 0/0.

Les rendements varient notablement suivant la matière première. Ainsi, 5 kilogrammes de paille de froment nous ont donné 105 grammes de xylose, c'est-à-dire un peu plus de 2 0/0, tandis que 6 kilogrammes de paille d'avoine nous en avaient fourni 240 grammes, soit 4 0/0.

Ce glucose, ainsi préparé, provient de la matière spéciale qui incruste les parois des cellules, ayant pour rôle physiologique de les consolider. Nous reviendrons plus tard sur ce sujet et sur les produits de dédoublement de cette matière qui permettent d'isoler certains réactifs.

En traitant le xylose $CH^2.OH-(CH.OH)^3-COH$ par l'amalgame de sodium, en milieu alcalin, en vue d'obtenir la mannite correspondante, nous avons eu un sirop qui donnait lieu à la formation d'un abondant précipité d'acétal dibenzoïque par agitation avec 1 partie d'acide sulfurique à 50 0/0 et 1 partie d'aldéhyde benzoïque, suivant une méthode indiquée par M. Meunier pour l'extraction de la sorbite. Ce précipité, lavé à l'eau distillée, puis à l'alcool, a été dissous dans l'alcool méthylique bouillant. Par refroidissement, il s'est précipité de nouveau, presque en totalité, sous forme de flocons blancs, gélatineux, qui, recueillis et desséchés, perdent de l'aldéhyde benzoïque, surtout quand on les chauffe. Aussi, l'analyse de ce produit indique-t-elle toujours une perte de carbone variant de 0,5 à 1 0/0. Voici deux analyses extrêmes :

				Calculé pour la formule $C^{14}H^{20}O^5(CH-C^6H^5)^2$.
Carbone	68,49	68,99	au lieu de	69,51
Hydrogène.....	6,59	6,37	—	6,09

Malgré cette différence en carbone, déjà observée dans l'étude d'acétals analogues (sorbite, perséite), la formule d'un composé dibenzoïque est nettement vérifiée, car la teneur en carbone serait seulement de 60 0/0 dans l'acétal monobenzoïque.

L'acétal de la xylite présente la plus grande analogie avec l'acétal dibenzoïque de la sorbite : états allotropiques, solubilité dans les dissolvants, action des réactifs. Comme, lui il peut être décomposé, à l'aide d'un courant de vapeur et en présence d'aldéhyde benzoïque, par l'acide sulfurique étendu. Le produit de la réaction, agité avec de l'éther, qui enlève un peu d'acide benzoïque, et débarrassé de son acide sulfurique par le carbonate de baryum, donne, après concentration, un sirop presque incolore, à saveur légèrement sucrée, jusqu'ici incristallisable, quoique préparé depuis plus de sept mois. Une partie de ce sirop, fortement desséchée et reprise par l'alcool absolu, de manière à obtenir une solution sursaturée, n'a fourni non plus aucun cristal. Ce sirop est faiblement dextrogyre. D'après le poids de l'acétal générateur, la xylite, en solution à 10 0/0, aurait pour pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 0°50'$ environ, à la température de $+ 12°$.

Un sirop de xylite, privé de la presque totalité de son eau, par dessiccation dans le vide, donne un éther pentacétique sirupeux, lorsqu'on le chauffe avec un grand excès d'anhydride acétique en présence d'un fragment du chlorure de zinc fondu. Le dosage du carbone acétique, effectué après saponification, à l'état de sulfate de baryum, a donné 32.77 0/0, le calcul indiquant 33.15 pour la formule $C^5H^7(C^2H^3O^2)^5$.

La xylite n'a pu être combinée à l'aldéhyde éthylique. De nombreux essais, en vue d'obtenir un acétal benzoïque ou éthylique, avec le produit d'hydrogénation de l'arabinose, ont aussi complètement échoué.

Il y a là un caractère différentiel bien net entre l'arabinose et le xylose, auquel on peut en ajouter un autre, tiré de l'action du brome sur ces sucres. Le xylonate de cadmium possède, en effet, la propriété de former avec les bromure et chlorure de ce métal des sels doubles, cristallisant en aiguilles prismatiques, généralement groupées, insolubles dans l'alcool, qu'on n'obtient pas avec l'arabonate de cadmium. Pour préparer l'un de ces composés, on dissout 1 partie de xylose dans 5 parties d'eau, et l'on agite avec 1 partie de brome. La dissolution de ce réactif étant complète, on abandonne le tout à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis on chasse l'excès de brome par l'ébullition. On sature avec du carbonate de cadmium, on concentre à moitié, et l'on

additionne la liqueur filtrée de son volume d'alcool. Il se précipite aussitôt d'abondants cristaux de xylonobromure de cadmium, ayant pour formule :

$$(C^5H^9O^6)^2Cd + CdBr^2 + 2H^2O.$$

Pour obtenir le xylonochlorure, également cristallisé avec 2 molécules d'eau, au lieu de saturer comme plus haut, par le carbonate de cadmium, on dose l'acide bromhydrique, formé pendant l'oxydation du xylose, et l'on enlève ce corps par une quantité équivalente de carbonate de plomb. Il reste une solution impure d'acide xylonique; on y ajoute du chlorure de cadmium, après saturation par le carbonate de ce métal, et l'on termine comme il a été dit pour le xylonobromure.

Ces sels, faciles à purifier par cristallisation, permettent d'isoler l'acide xylonique, mais nous ne décrirons pas ce corps, M. Tollens en ayant tout récemment publié le mode de préparation et les propriétés. Nous signalerons seulement la réaction du xylono bromure de cadmium comme un caractère très sensible du xylose, puisqu'on peut l'obtenir avec quelques milligrammes de ce sucre.

Quelques-uns des corps signalés dans cette note étant difficiles à préparer dans un état de pureté à l'abri de toute critique, nous continuons ces recherches, qui élucideront en partie la constitution du xylose.

(Fait au laboratoire de chimie appliquée aux corps organiques, au muséum.)

N° 55. — Sur la théorie des phénomènes de teinture; par M. Léo VIGNON.

Dans plusieurs communications présentées à la Société chimique (1890-1891), j'ai décrit des expériences dont je demande à synthétiser les résultats. Ils peuvent, en effet, apporter quelque éclaircissement à la théorie des phénomènes de teinture.

1° J'ai montré, par la méthode thermochimique, que les fibres textiles animales se teignant facilement possèdent des fonctions basiques ou acides, tandis que les fibres végétales ayant peu d'aptitudes pour la teinture manifestent des fonctions chimiques très faibles, et notamment pas de fonctions basiques ;

2° Le coton, soumis à l'action de l'ammoniaque, fixe de l'azote, acquiert des fonctions basiques et devient apte à absorber en bain acide des matières colorantes acides ;

3° L'acide stannique fixe les matières colorantes basiques telles que la safranine, tandis que l'acide métastannique, qui n'est autre chose que de l'acide stannique polymérisé ayant subi une grande

atténuation dans ses fonctions acides, n'exerce aucun pouvoir absorbant sur la safranine.

On sait, d'autre part, que tous les mordants employés dans la teinture du coton, acide tannique, oxydes métalliques, sont capables de donner des sels.

Mais ces faits sont relatifs aux substances absorbantes, textiles, oxydes métalliques, mordants ; voyons les indications qui se dégagent de la constitution chimique des corps absorbés, c'est-à-dire des matières colorantes :

On trouve que *toutes* les matières colorantes solubles, artificielles ou naturelles, renferment ou bien un groupe OH salifiable, ou les groupes basiques AzR^2, ou des radicaux acides AzO^2. On ne connaît aucune matière colorante constituée seulement par un carbure, ou ne possédant d'autres fonctions chimiques que les fonctions d'alcool, d'acétone ou d'aldéhyde.

Il n'existe en somme aucune matière colorante proprement dite qui ne possède des fonctions basiques ou acides, ou les deux fonctions réunies.

La conséquence de ces faits, c'est que tous les phénomènes de teinture obtenus avec des matières colorantes solubles, qu'ils se manifestent avec les textiles ou avec les oxydes métalliques, nécessitent deux conditions essentielles :

1° La présence de fonctions acides ou basiques dans les absorbants ;

2° La présence de ces mêmes fonctions dans les matières colorantes.

La seule exception qui existe à cette règle est celle des matières colorantes tétrazoïques, à la vérité basiques ou acides, mais que le coton absorbe sans mordant dans un bain alcalin.

Si on laisse de côté, provisoirement, ce cas qui nécessiterait une étude spéciale, on est en droit de dire que les phénomènes de teinture obtenus avec les matières colorantes solubles sont d'ordre purement chimique, et que les règles de l'action chimique suffisent à les expliquer.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 56. — Sur l'onde explosive, sur les données caractéristiques de la détonation et sa vitesse de propagation dans les corps solides et liquides, et spécialement dans le nitrate de méthyle ; par **M. BERTHELOT.**

La propagation de la détonation dans les mélanges gazeux obéit à des lois très simples : elle donne naissance à une véritable onde

explosive, assujettie aux lois fondamentales de la propagation des phénomènes ondulatoires, tels que le son. C'est ce que nous avons établi, M. Vieille et moi, par une longue suite d'expériences, faites sur les systèmes gazeux les plus divers (1).

Les vitesses de détonation observées dans les systèmes gazeux atteignent jusqu'à 2800 mètres par seconde : elles dépendent de la chaleur développée, et elles répondent à un état tel que la masse gazeuse conserve pendant la propagation du mouvement la totalité de la force vive produite par la réaction chimique, c'est-à-dire la totalité de la chaleur dégagée par celle-ci : vérification fort importante, car elle prouve que les pressions dans un gaz qui détone se développent trop rapidement pour être influencées d'une manière notable par les déperditions de chaleur dues au rayonnement ou à la conductibilité, et elle paraît même exclure, dans la plupart des cas, l'hypothèse d'une dissociation un peu considérable.

Le nouveau mouvement ondulatoire que nous avons découvert offre un caractère fort différent de celui du son ; car les ébranlements, au lieu d'y être extrêmement petits, comme on les suppose d'ordinaire dans l'étude des phénomènes sonores, atteignent, au contraire, une très grande intensité, puisqu'ils répondent à une transformation chimique dans laquelle la température s'élève à plusieurs milliers de degrés, les phénomènes qui se propagent avec cette vitesse étant à la fois d'ordre chimique et d'ordre physique : double caractère qu'il importe de ne pas oublier, lorsqu'on veut les comparer avec les phénomènes physiques plus simples de la propagation du son.

Ces faits étant constatés, il a paru utile et nécessaire d'en poursuivre l'étude sur les matières plus condensées que les gaz et obéissant à des lois physiques très différentes, tels que les explosifs solides et liquides.

Un certain nombre ont déjà été publiés il y a quelques années : ils sont décrits dans les *Annales de physique et de chimie* (6e série, t. 6, p. 556). Je rappellerai qu'ils ont été obtenus avec des tubes métalliques, plomb et étain, de grande longueur, 100 mètres par exemple, et de faible diamètre. C'est avec la nitromannite que nous avons atteint la vitesse maximum, 7700 mètres par seconde.

Pour pousser plus loin cette étude, nous avons pensé qu'il y avait lieu d'opérer méthodiquement avec une substance explosive homogène, très fluide, telle que le nitrate de méthyle, contenu dans des tubes de résistance fort inégale, mais de masse compa-

(1) Voir mon *Traité sur la force des matières explosives*, t. 1, p. 183.

rable et, s'il se pouvait, assez résistants pour ne pas être brisés par l'explosion. Cependant ce dernier résultat n'a pas pu être atteint, les tubes les plus solides ayant été brisés, et il paraît même exister des raisons théoriques qui rendent l'expérience complète inexécutable.

Définissons d'abord les données caractéristiques de la détonation du nitrate de méthyle. Ce sont : les équations chimiques de la décomposition et les volumes gazeux spécifiques correspondants; la chaleur de formation du composé par les éléments et sa chaleur de décomposition ; la pression développée par la détonation, observée dans des tubes de diverses matières.

Équation chimique. — La formule du nitrate de méthyle étant $C^2H^2(AzO^6H)$, sa décomposition explosive ne peut guère donner lieu qu'aux deux systèmes suivants :

$$CO^2 + CO + Az + 3HO \quad \text{ou bien} \quad 2CO^2 + Az + H + 2HO,$$

ou bien à un mélange de ces deux systèmes.

Volume gazeux spécifique. — Le volume gazeux spécifique produit par ces deux systèmes (eau gazeuse) est représenté par

$$870^{lit}(1 + \alpha t), \text{ pour } 1^{kg} \text{ de matière.}$$

Chaleurs de formation et de décomposition. — La chaleur de formation du nitrate de méthyle par ses éléments :

$$C^2 + H^3 + Az + O^6 = C^2H^2(AzO^6H)$$

est $+ 39^{Cal},9$.

On en déduit pour la chaleur de décomposition, d'après la première équation : $+ 107^{Cal},7$; d'après la seconde : $+ 112^{Cal},6$, à pression constante, l'eau étant supposée gazeuse ; soit pour 1 kilogramme de nitrate de méthyle 1400 et 1462 calories respectivement. La moyenne, 1431 calories, peut être appliquée sans erreur notable au phénomène réel.

Les données caractéristiques, pour 1 kilogramme de la matière explosive, sont donc

$$870^{lit} \quad \text{et} \quad 1431^{Cal}.$$

Voici celles qui répondent aux matières explosives les plus énergiques, l'eau étant supposée gazeuse, et la décomposition faite sous pression constante :

	lit		Cal
Nitroglycérine.....	713	et	1459
Nitromannite.....	692	et	1427
Poudre-coton.....	859	et	1010

On voit que le nitrate de méthyle offre des valeurs voisines et

même un peu supérieures à celles qui répondent à la nitroglycérine et à la nitromannite.

Pressions de détonation. — Ces pressions ont été mesurées par M. Vieille avec des appareils crushers à piston pesant, lourd de 4 kilogrammes.

On déduit des observations : 9000 kilogrammes en nombre rond, pour la densité de chargement égale à l'unité.

Pour la densité 1,182, on aurait dès lors 10600 kilogrammes environ, qui répondrait à la pression développée par le nitrate de méthyle détonant dans son propre volume.

Pour le fulmicoton rapporté à la densité 1, on a trouvé précédemment une valeur voisine de 10000 kilogrammes ; pour la dynamite, 10376 kilogrammes; pour la nitromannite, vers 11000 kilogrammes, etc.

Toutes ces matières, ramenées à une même densité de chargement, fournissent, d'après l'expérience, des pressions voisines.

Vitesse de détonation. — Les expériences ont été exécutées par les mêmes méthodes que précédemment, avec du nitrate de méthyle contenu dans une série de longs tubes mis bout à bout, les vitesses étant enregistrées à l'aide des chronographes déjà décrits. La matière des tubes a été choisie de façon à en faire varier la constitution physique et la résistance, dans les conditions les plus variées ; on a employé, en effet, des tubes élastiques en caoutchouc, des tubes de verre de diverse épaisseur, des tubes en métal anglais, enfin des tubes d'acier offrant le maximum de résistance possible.

Voici le sommaire des résultats :

I. *Tubes en caoutchouc* (*entoilé*). — Diamètre intérieur, 5 millimètres ; diamètre extérieur, 12 millimètres. Entre le premier et le deuxième interrupteurs, distants de 10 mètres, $v = 1616$ mètres par seconde.

Le tube a été déchiré en longues lamelles irrégulières, dirigées en général selon un plan passant par l'axe. Ce mode de rupture établit la presque instantanéité des réactions.

II. *Tubes de verre.* — La vitesse observée diminue avec l'épaisseur, de 2500 à 1900 mètres : ce qui signifie que la rupture des tubes ne se produit qu'à partir d'une certaine pression, variable avec leur résistance, et dont l'établissement exige un temps comparable avec la vitesse même de propagation de l'explosion.

III. *Tubes en métal anglais.* — Vitesse, 1230 mètres.

IV. *Tubes d'acier.* — Tubes étirés à la filière en bouts longs de 5 mètres et recuits avec le plus grand soin, de façon à prévenir

toute structure cristalline. 3 millimètres diamètre intérieur ; 15 millimètres épaisseur. Vitesse observée, 2100 mètres.

Tous les tubes s'ouvrent pendant l'explosion et sont fendus le plus souvent suivant un plan diamétral, en formant des fragments en longues lamelles, tout à fait analogues à ceux des tubes de caoutchouc : similitude remarquable qui atteste l'homogénéité de l'acier et le caractère de son élasticité.

La fracture de tubes d'acier aussi épais montre qu'il n'y a pas d'espérance de réussir à produire la détonation d'une matière explosive liquide dans un vase métallique sans le briser, quelle qu'en soit l'épaisseur. Les raisons théoriques de ce fait méritent d'être développées.

La théorie de l'élasticité établit d'abord que la résistance d'un tube métallique ne croît pas indéfiniment avec son épaisseur. Elle tend vers une limite déterminée, au delà de laquelle la paroi métallique se déchire, quelle qu'en soit l'épaisseur. Or, les matières explosives liquides, telles que le nitrate de méthyle, offrent une particularité remarquable : leur densité est supérieure au volume limite, au-dessous duquel les gaz ou les liquides produits par leur explosion ne peuvent être réduits par la pression développée, dans les limites de nos expériences. Il en résulte que les gaz produits développeraient dans l'espace occupé par le liquide une pression supérieure à toute grandeur donnée. On sait, en effet, que les gaz ne peuvent pas être réduits indéfiniment par la compression, leur compressibilité diminuant de plus en plus à partir d'une certaine limite. *A fortiori* en est-il de même des liquides, tels que l'eau, et des solides, que l'on ne saurait guère amener à un volume notablement moindre que celui qu'ils possèdent sous la pression normale : c'est ce qui avait fait croire autrefois que l'eau est incompressible, et ce que l'on cherche à représenter par la notion du covolume des gaz : la matière tend en quelque sorte vers un état limite, qui la rapprocherait d'un état de continuité absolue, les forces répulsives entre les particules croissant au delà de toute limite, au fur et à mesure que le rapprochement des molécules ultimes devient plus considérable.

A mesure que les pressions instantanées s'accroissent dans nos tubes d'une façon indéfinie, les vitesses de propagation du mouvement explosif qui en dépendent croissent aussi de plus en plus ; de telle sorte que les tubes les plus résistants et les plus rigides sont à la fois ceux qui doivent supporter les plus grandes pressions instantanées et ceux qui propageront l'explosion avec la plus grande vitesse avant de se fendre : ce que l'expérience vérifie.

Dans des systèmes aussi condensés, la vitesse de propagation du mouvement explosif doit se rapprocher de celle du son dans les solides, vitesse qui atteindrait des valeurs voisines de 5000 mètres par seconde dans des solides suffisamment rigides, tels que le fer, le verre ou le bois de sapin, d'après les résultats obtenus par Wertheim sur les vibrations longitudinales des verges.

Examinons de plus près ce qui se passe dans la réalité, c'est-à-dire lorsqu'une matière explosive détone dans un tube, la détonation étant provoquée, à l'origine, par le choc violent du fulminate de mercure, qui porte aussitôt à l'extrême la pression, la chaleur qu'elle dégage et les réactions chimiques qui en sont la conséquence.

Aucun régime régulier répondant à l'explosion de la matière dans son propre volume ne saurait s'établir, puisque le tube est nécessairement rompu, ainsi qu'il vient d'être montré. Cependant, si le tube est homogène et la matière uniformément répandue et douée d'une structure telle que les pressions et réactions puissent s'y propager de couche en couche d'une façon régulière, le tube se rompra aussi régulièrement, à mesure que la pression propagée atteindra une certaine limite, et il pourra s'établir un régime de détonation spécial, qui dépendra des conditions réalisées dans le système. On observera alors une vitesse de propagation peu différente pour chaque système, mais très variable d'un système à l'autre, même avec une matière explosive donnée.

C'est en effet ce qu'on observe avec le nitrate de méthyle dans les tubes d'acier, qui ont donné des vitesses de propagation à peu près constantes, voisines de 2100 mètres et doubles à peu près de ce qu'on a observé avec un tube de caoutchouc.

Ce régime de détonation dépend de la nature de l'enveloppe, comme le montrent les faits ci-dessus et ceux dont il sera question tout à l'heure; mais il dépend aussi de la structure propre de la matière explosive.

En effet, la nitroglycérine, dans des tubes de plomb de 3 millimètres de diamètre intérieur, a donné des vitesses voisines de 1300 mètres; tandis que la dynamite, dans des tubes métalliques pareils, atteint 2700 mètres. Ces nombres varient d'ailleurs notablement d'un essai à l'autre, comme on devait s'y attendre d'après les considérations précédentes.

On remarquera la vitesse beaucoup plus grande atteinte par la dynamite, ce qui est conforme à des mesures analogues de M. Abel. Elle met en évidence l'influence de la structure de la matière explosive sur la vitesse de propagation de l'explosion, la nitroglycé-

rine pure, liquide visqueux, transmettant le choc qui détermine la détonation bien plus irrégulièrement que la silice imbibée avec le même liquide. La dynamite au mica produit des effets encore plus considérables, d'après les observations : ce qui pouvait être également prévu, en raison de la structure cristalline du mica.

Au contraire, dans certains systèmes non cristallisés, rapprochés d'une continuité complète par une compression suffisante, l'expérience prouve qu'il existe une limite de compression, au delà de laquelle l'amorce du fulminate ne fait plus détoner la masse : c'est là, du moins, ce qui a été observé avec les poudres au chlorate de potasse.

L'influence de la structure de la matière sur le régime de la détonation étant ainsi mise en évidence, les faits précédents sont propres à manifester l'influence propre de l'enveloppe.

Les faits exposés dans cette note montrent que l'onde explosive n'existe avec ses caractères simples et ses lois définies que dans la détonation des gaz, ces lois et ces caractères ne subsistant qu'en partie dans la détonation des liquides et des solides, tout en demeurant assujetties aux mêmes notions générales de la dynamique physico-chimique.

N° 57. — Sur les relations entre le changement de volume, la stabilité des composés et la chaleur dégagée dans les réactions chimiques; par **M. BERTHELOT.**

On a souvent cherché, depuis le temps de Berthollet, à établir des relations entre la stabilité des composés chimiques et la condensation des éléments accomplie dans leur combinaison. Ces relations sont frappantes par exemple dans la transformation du potassium en hydrate de potasse, et elles sont souvent corrélatives avec la chaleur dégagée. Mais il faudrait se garder de généraliser trop de semblables considérations. En effet, elles sont en contradiction absolue avec les observations faites sur la décomposition des matières explosives.

C'est ainsi que le nitrate de méthyle, dont la densité est égale à 1,182, se décompose avec un très grand dégagement de chaleur, en donnant lieu à des produits dont la densité ne saurait guère être évaluée au-dessus de l'unité : il y a dilatation dans cette transformation.

Soit encore l'eau oxygénée se décomposant en eau et oxygène. La densité de l'eau oxygénée étant 1,452, celle de l'eau 1,0 et celle de l'oxygène liquide 0,9, d'après Wroblewsky; le volume moléculaire des produits est voisin de 36, celui du composé étant

23,4 : c'est-à-dire que la décomposition donne lieu à une dilatation de 54 centièmes, dilatation qu'aucune pression réalisable ne saurait compenser : cependant elle s'accomplit avec un dégagement de chaleur égal à $+ 21^{Cal},6$.

Soit encore le fulminate de mercure. Sa densité étant 4,43, son volume moléculaire égale 64,1. Or, le volume des produits de sa décomposition (mercure liquide et oxyde de carbone supposé = 1) serait 99 : il y a donc dilatation des 55 centièmes. C'est cette grande densité et cette énorme dilatation, jointes à la vitesse de détonation, qui expliquent le caractère brisant du fulminate et la façon dont il laisse sur les métaux les plus durs des empreintes tracées comme au burin. J'ai insisté ailleurs sur ces points et montré comment ils expliquent los propriétés de détonateur, si caractéristiques dans le fulminate de mercure. La décomposition est accompagnée par un dégagement de $+ 116^{Cal}$.

Soit encore l'azotate d'ammoniaque. Sa densité étant 1,71, son volume moléculaire sera $48^{cc},2$; le volume des produits étant 80, il y aurait dilatation de 65 centièmes au moment de l'explosion : celle-ci est d'ailleurs accompagnée par un dégagement de $+ 30^{Cal},7$.

Les relations que je signale en ce moment sont d'autant plus intéressantes qu'elles s'appliquent à des composés explosifs, c'est-à-dire tels que leur régénération au moyen des produits de décomposition exige une absorption de chaleur considérable. Cependant elle donne lieu à des contractions de volume énormes et non moins grands que ceux qui répondent aux combinaisons exothermiques les mieux caractérisées. C'est là un résultat d'une grande importance, parce qu'il contredit la généralité des rapports que l'on a souvent cherché à établir entre les changements de volume et la chaleur dégagée dans les réactions chimiques.

N° 58. — Sur les actions photochimiques ; par M. BERTHELOT.

Il me semble utile de présenter quelques nouvelles remarques sur le pouvoir photochimique des radiations, envisagé comme une force qui tendrait à séparer les atomes matériels. En fait, le mécanisme des phénomènes chimiques provoqués par la lumière est d'un ordre plus compliqué, et la plupart, sinon tous, sont des réactions exothermiques, c'est-à-dire dans lesquelles la lumière joue le rôle d'un simple déterminant, sans fournir elle-même l'énergie mise en jeu. C'est ce qui arrive notamment dans la

production des images photographiques au moyen des sels d'argent, d'or, de platine, etc. Le métal qui constitue l'image n'est pas séparé de sa combinaison par l'action directe de la lumière, et avec absorption de chaleur ; mais, en général, il est réduit aux dépens d'une matière organique, qui s'oxyde soit aux dépens du sel lui-même, soit aux dépens de l'eau décomposée par les éléments du sel, et l'ensemble des deux réactions chimiques dégage de la chaleur.

Le cas du chlorure d'argent semblerait, à première vue, d'une autre nature ; et il en serait ainsi, en effet, si ce composé était réellement séparé en chlore et en argent par l'influence des radiations lumineuses, séparation qui absorberait — $29^{Cal},2$. Mais, en fait, il paraît se former d'abord un sous-chlorure d'argent, ainsi que M. E. Becquerel vient de le rappeler : même sans invoquer d'autre réaction, il suffirait que la chaleur dégagée dans la formation des deux chlorures fût la même pour un poids donné d'argent pour que le dédoublement du chlorure ordinaire se fît sans dégagement ni absorption de chaleur. Or, on connaît plusieurs cas de cet ordre : par exemple, un même poids d'oxygène dégage sensiblement la même quantité de chaleur ($+34^{Cal}$) en s'unissant à l'étain soit dans le protoxyde, soit dans le bioxyde ; la séparation du protoxyde en bioxyde et étain métallique : $2SnO = SnO^2 + Sn$, répond donc à un phénomène thermique à peu près nul, et dès lors susceptible d'être provoqué par la moindre énergie complémentaire, telle que celle mise en jeu dans l'union du bioxyde avec un alcali : la précipitation, si étrange en apparence de l'étain métallique dans ces conditions, s'explique donc par la thermochimie. De même pour certaines régénérations d'argent aux dépens de son oxyde. En effet, l'oxygène, sous un poids donné, dégage aussi, d'après mes recherches, la même quantité de chaleur ($+3^{Cal},5$ pour 8^{gr}) en s'unissant à l'argent pour former soit l'oxyde ordinaire, AgO ; soit le sesquioxyde, Ag^2O^3 ; aussi conçoit-on que l'oxyde ordinaire puisse se décomposer en sesquioxyde et argent métallique $3AgO = Ag^2O^3 + Ag$, sous l'influence d'une énergie auxiliaire, telle que celle qui résulte de l'intervention de l'eau oxygénée qui s'unit au peroxyde et le décompose aussitôt avec mise en liberté d'oxygène et dégagement de chaleur (1). Il suffirait, dès lors et semblablement, que dans le dédoublement du chlorure d'argent en sous-chlorure, le chlore excédant s'unit avec l'hydrogène d'un composé organique, pour donner lieu à une réac-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. 21, p. 164.

tion exothermique complémentaire bien caractérisée ; dans le développement simultané de celle-ci, la lumière ne fournirait d'autre énergie que la dose infinitésimale réclamée par son rôle d'agent excitateur.

En fait et dans l'état présent de la science, il n'existe à ma connaissance aucune réaction purement chimique où la lumière donne l'apport nécessaire et qui puisse fournir une mesure proprement dite des énergies lumineuses : j'ai soulevé cette question en 1865 (1), et les progrès ultérieurs de la science n'ont fait que donner plus de force à mes observations. La combinaison du chlore avec l'hydrogène, l'oxydation des sels de protoxyde de fer, celle de l'acide oxalique, etc., sont toutes des réactions exothermiques. J'ai montré récemment, par des expériences et des mesures (2), qu'il en est de même de la décomposition de l'eau par le brome, réaction invoquée autrefois comme un exemple endothermique. Le seul fait qui subsisterait encore dans cet ordre, serait la décomposition de l'acide carbonique avec mise à nu d'oxygène par la matière verte des végétaux ; mais il n'a jamais été prouvé qu'il ne se produisit pas en même temps dans l'organisme végétal des réactions complémentaires et simultanées, capables de fournir l'énergie indispensable. Quoi qu'il en soit, il n'est pas nécessaire d'attribuer aux radiations lumineuses aucune énergie spéciale pour effectuer le travail chimique développé dans l'accomplissement des phénomènes photographiques.

N° 59. — Action de la chaleur sur l'oxyde de carbone ; par M. BERTHELOT.

L'oxyde de carbone subsiste jusqu'aux températures les plus élevées, et sa densité gazeuse demeure constante, c'est-à-dire identique à celle de l'azote, jusque vers 4000°, d'après les expériences sur les mélanges gazeux explosifs. Cependant, ce composé si stable donne lieu à des indices de décomposition, avec production de traces de charbon et d'acide carbonique, à des températures beaucoup plus basses, telles que le rouge vif, d'après H. Sainte-Claire-Deville, et même le rouge sombre, suivant mes anciennes observations. Ces phénomènes ne paraissent pas dus à une dissociation véritable, comme on l'avait pensé jusqu'ici, une quantité constante d'oygène étant unie au carbone en deux proportions

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **18**, p. 83.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **19**, p. 524.

différentes et qui tendraient à se séparer successivement, suivant l'équation de dissociation :

$$O^2C^2 = O^2C + C.$$

J'ai reconnu, en effet, que si l'on soumet l'oxyde de carbone à des températures de plus en plus abaissées, il arrive un degré tel que l'acide carbonique continue à se manifester, sans qu'il apparaisse la moindre trace de charbon. Le phénomène est très sensible dans des tubes de verre desséchés rigoureusement, remplis d'oxyde de carbone pur, scellés à la lampe, puis maintenus pendant une heure ou deux à une température voisine de 500 à 550°, voisine de celle du ramollissement du verre. Dans ces conditions, j'ai constamment obtenu de l'acide carbonique : la dose formée est faible, 3 à 4 millièmes environ; mais elle est, sinon identique, du moins comparable à celle que l'on obtient en faisant passer l'oxyde de carbone dans des tubes de porcelaine chauffés au rouge. A ce point de vue, la réaction est la même; la proportion d'oxyde de carbone décomposée était peu différente soit vers 500°, soit au rouge sombre, soit au rouge vif. Mais au rouge vif, et même au rouge sombre, il se dépose vers les extrémités des tubes un anneau de charbon très visible ; tandis que vers 500 à 550°, avec une dose comparable d'acide carbonique formé, il a été impossible d'observer la moindre trace de charbon.

C'est là une circonstance fondamentale. En effet, elle exclut l'idée d'une dissociation directe de l'oxyde de carbone. L'acide carbonique ne saurait résulter ici que d'une décomposition proprement dite, c'est-à-dire d'une condensation moléculaire, avec formation d'un produit complémentaire, stable vers 500°, mais qui se décompose au rouge en déposant du carbone (1). C'est, en effet, ainsi que l'acide carbonique est formé aux dépens de l'oxyde de carbone par l'action de l'effluve, action comparable sous bien des rapports à celle de la chaleur dont elle se distingue surtout par sa durée excessivement courte. Le mécanisme de cette transformation singulière rentrerait, dès lors, dans les mêmes lois que celui des polymérisations et décompositions pyrogénées des carbures d'hydrogène (2).

(1) Par exemple :

$$nC^2O^2 = C^{2n}O^{2n},$$
$$C^{2n}O^{2n} = C^{2n-2}O^{2n-4} + C^2O^4.$$

Le plus simple de ces sous-oxydes répondrait à l'acétylène, C^4O^2 ou C^2O en atomes, probablement gazeux.

(2) *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 132.

N° 60. — Sur une réaction de l'oxyde de carbone; par M. BERTHELOT.

Dans le cours des recherches précédentes, j'ai observé une réaction caractéristique de l'oxyde de carbone, qu'il me paraît utile de signaler : ce gaz réduit l'azotate d'argent ammoniacal, même à froid; à l'ébullition surtout, il donne lieu aussitôt à un très abondant précipité noir. La réaction a lieu également avec une solution aqueuse d'oxyde de carbone. Elle est extrêmement sensible et s'effectue même en présence d'une grande quantité d'air. Elle pourrait dès lors servir à reconnaître la présence d'une trace d'oxyde de carbone dans une atmosphère gazeuse, pourvu qu'il n'y ait point d'autre substance réductrice. La réaction est d'autant plus digne d'intérêt que les formiates alcalins ne réduisent pas l'azotate d'argent ammoniacal et que l'hydrogène pur ne le réduit pas davantage, du moins lorsqu'il a été lavé avec soin dans une solution de permanganate de potasse, afin de le débarrasser de toute trace de gaz réducteur.

N° 61. — Sur le dosage des matières minérales contenues dans la terre végétale et sur leur rôle en agriculture; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

On sait que l'une des lois fondamentales de l'agriculture exige la restitution au sol des matières minérales enlevées chaque année par les végétaux, comme indispensables à leur développement et à leur entretien. De là la nécessité d'une analyse exacte des terres végétales, des récoltes et des engrais et amendements. Mais cette analyse offre dans certains cas, spécialement en ce qui touche le dosage complet des alcalis, des difficultés auxquelles les opérateurs ont cherché souvent à se soustraire, en remplaçant l'analyse exacte et complète par des dosages réputés approximatifs, ou tout au moins crus suffisants pour faire connaître les matières réellement assimilables.

C'est sur ces points que nous avons déjà appelé l'attention en montrant, par des expériences numériques précises (1), comment on peut doser avec exactitude le phosphore, le soufre, le carbone, sous leurs diverses formes, et la potasse dans les terres, terreaux et plantes; enfin comment les analyses opérées par voie humide et avec le concours prolongé des acides même énergiques et bouillants, et souvent l'incinération elle-même, ne fournissent que des résultats incomplets et des dosages parfois éloignés de la

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. 15, p. 86 à 133; 1888. — *Sur le dosage du carbone* (même Recueil), t. 13, p. 74.

réalité. Sous ce rapport, nous croyons avoir ajouté quelques résultats dignes d'attention à ces études, qui ont fait depuis bien des années l'objet des recherches de tant et de si célèbres expérimentateurs. Nous avons depuis lors poursuivi et développé ces études, en les étendant aux principaux éléments minéraux qui entrent dans la constitution de la terre végétale, tels que la silice, l'alumine, la potasse, la soude, la chaux, le fer, le phosphore, le soufre, l'acide carbonique, auxquels il convient de joindre le carbone organique et l'azote dans ses différents états de combinaison. Quoique nous ayons opéré sur une terre spéciale, l'ensemble de cette recherche constitue une méthode complète d'analyse de la terre végétale.

Rappelons que ni le phosphore, ni le soufre total ne peuvent être dosés exactement, soit dans une plante, soit dans un terreau, soit dans une terre végétale, soit par l'action des acides, soit par la simple incinération, l'analyse devant être réalisée dans des conditions telles qu'une combustion totale soit effectuée, même sur les matières volatilisées.

Sans y revenir aujourd'hui, la question principale sur laquelle nous voulons appeler l'attention, c'est le dosage des alcalis et des oxydes. Ce dosage a été fait en éliminant préalablement la silice, soit par un traitement fluorhydrique (fluorhydrate d'ammoniaque et acide sulfurique), en ce qui touche les alcalis proprement dits; soit par un traitement par la potasse fondante, en qui touche l'alumine et l'oxyde de fer. En effet, si l'on n'élimine d'abord la silice, aucune analyse exacte des alcalis et oxydes contenus dans le sol n'est possible. Nous avons déjà insisté sur ce point, nous demandons la permission d'y revenir.

Voici à cet égard de nouveaux chiffres comparatifs, obtenus en traitant la même terre : par l'acide chlorhydrique étendu à froid, par l'acide chlorhydrique concentré bouillant, avec réaction prolongée pendant plusieurs heures, enfin par le même acide agissant après destruction préalable de la matière organique par incinération. Ces résultats sont rapportés à 1 kilogramme.

	Dosage			Incinération puis HCl concentré bouillant.
	exact.	par HCl à froid.	par HCl concentré. à chaud.	
Potasse.....	8,86	0,21	1,49	1,76
Soude.....	2,11	0,24	0,33	0,42
Magnésie.....	0,87	0,33	»	0,67
Chaux.....	11,6	8,79	11,20	10,6
Alumine.....	39,5	1,02	10,09	26,31
Oxyde de fer.....	21,5	2,96	14,01	16,78

L'impossibilité de faire entrer en dissolution la totalité des oxydes et alcalis, par l'action même prolongée des acides bouillants, résulte des analyses. L'acide sulfurique irait sans doute un peu plus loin que l'acide chlorhydrique, mais sans donner un résultat meilleur. La chaux seule peut être dosée exactement dans cette terre par l'acide chlorhydrique bouillant, circonstance qui paraît due à ce que la chaux s'y trouverait entièrement sous forme de carbonate, sulfate, phosphate, ainsi que le montre le calcul (1); mais on n'y peut doser ni la potasse, ni la soude, ni la magnésie, ni le fer, ni l'alumine. Cette impuissance des méthodes ordinaires est attribuable à l'état de combinaison de ces bases, formant dans la terre des silicates divers, avec excès d'acide silicique. On admet que ces silicates se partageraient en deux groupes : les uns hydratés et comparables aux zéolithes, que les acides désagrégeraient complètement, tandis que les autres y résisteraient. Le premier groupe, ajoute-t-on, céderait de préférence ses alcalis aux végétaux dans le cours de la végétation. Mais cette distinction est arbitraire.

En fait, il n'est pas possible de mettre d'un côté les silicates attaquables, et d'un autre côté les silicates prétendus inattaquables. Cette distinction ne représente que les degrés inégaux de la vitesse de dissociation progressive des divers silicates contenus dans les roches primitives, par les agents atmosphériques, la terre végétale n'étant autre chose qu'un mélange de ces roches avec les produits de la décomposition propre des végétaux.

La portion des silicates dont la dissociation est moins avancée à un moment quelconque s'attaque plus facilement par les acides; celle dont la dissociation a été poussée plus loin au même moment s'attaque moins vite, et l'attaque, se ralentissant de plus en plus, tend à devenir très faible pendant un laps de temps déterminé, de façon à permettre de définir certaines conditions analytiques, où les résultats seront à peu près constants. Mais il est évident que cette définition est purement conventionnelle et n'offre aucune relation nécessaire, ni même probable, avec les quantités d'alcali réellement assimilables par les plantes. Aucune expérience, en effet, n'a été faite pour établir qu'elle représente une limite vers laquelle tendraient les agents atmosphériques, eau, acide carbonique, etc., attaquant avec le concours du carbonate de chaux, de la lumière et des matières organiques du sol, une terre donnée, et

(1) D'autres terres, renfermant certains silicates riches en chaux, se comporteraient sans doute autrement.

a fortiori une terre quelconque, pendant l'espace d'une année.

Les végétaux, d'ailleurs, exercent sur la terre et sur l'extraction des alcalis et autres substances qui y sont contenues des réactions chimiques propres, tout à fait distinctes des actions lentes des agents atmosphériques et plus encore des actions rapides des acides minéraux. On sait avec quelle énergie, on pourrait dire avec quel instinct admirable — si ce mot était applicable à la vie végétale — les plantes arrivent à tirer du sol les moindres traces de phosphore, de soufre, de potasse, de fer nécessaires à leur alimentation.

Elles les extraient du sol le plus souvent en absorbant pour leur propre compte, sous forme de composés organiques particuliers, des doses d'acide silicique bien plus considérables que la dose de cet acide qui serait soluble directement dans les acides minéraux purs.

De telles actions spécifiques des végétaux, lentement exercées sur les silicates naturels de la terre, dont les plantes extraient à la fois la silice et les alcalis nécessaires à leur constitution, méritent d'attirer au plus haut degré l'attention des analystes et des agriculteurs ; leur intervention joue un grand rôle dans la restitution au sol, par les engrais complémentaires, des éléments minéraux enlevés par les plantes, et elle rend indispensable, quelles que soient d'ailleurs les difficultés de l'opération, le dosage total des alcalis contenus dans le sol, qui fournit aux plantes les éléments de leur développement.

N° 62. — Sur la présence et sur le rôle du soufre dans les végétaux; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Le soufre est un élément essentiel des végétaux. Non seulement il concourt à la formation de certaines essences caractéristiques, telles que les essences d'ail et de moutarde, mais il joue un rôle général dans la constitution des principes albuminoïdes et dans celle de divers composés très répandus dans tous les végétaux, comme l'atteste la présence universelle du soufre à dose notable parmi leurs éléments. Il fait également partie du terreau et de la terre végétale, substances dérivées de la décomposition des végétaux eux-mêmes. Malgré cette diffusion du soufre dans le règne organique, sa statique chimique est encore très obscure, et l'on ne sait pas bien comment il se répartit à partir du sulfate de chaux, sa principale origine dans le règne minéral, et des composés organiques sulfurés contenus dans la terre végétale, entre les principes résultant de ses transformations au sein des plantes vivantes.

C'est cette étude que nous avons entreprise : elle est longue et difficile, et nous nous proposons seulement de faire connaître aujourd'hui quelques résultats préliminaires obtenus pendant la campagne de culture de 1890.

Nos études ont porté sur les plantes suivantes : *Sinapis alba*, *Camelina sativa*, *Allium cepa*, *Lupinus albus*, *Urtica dioïca*, *Tiopeolum majus*, *Avena sativa*, choisies dans des familles différentes, et intéressantes tant au point de vue de la marche générale de la végétation, de la production spéciale des principes sulfurés, qu'à celui de la production agricole.

D'après les résultats de nos analyses sur la *Sinapis alba* :

1° La plante s'enrichit sans cesse en soufre jusqu'à la floraison, la proportion relative de cet élément étant d'ailleurs plus forte d'un tiers environ pendant la première période de la végétation.

2° Le soufre à l'état de composés organiques atteint un maximum pendant la floraison, puis il décroît ; les choses se passent comme si les sulfates empruntés au sol étaient réduits au début, puis régénérés, après la floraison, par suite d'une oxydation interne. Toutefois, ceci suppose que le soufre est emprunté entièrement au sol sous forme de sulfates, tandis qu'une partie pourrait bien être empruntée directement aux composés organiques sulfurés que le sol contient en abondance.

3° Ce qui vient à l'appui de cette dernière opinion, c'est que le soufre organique se trouve en grande quantité dans les racines, sauf au début de la floraison. Vers la fin de la floraison, il abonde à la fois dans les racines et dans les tiges.

Dans l'*Urtica dioïca*, en juillet, il n'y avait également que des sulfates dans la tige, tandis que les racines et les feuilles contenaient du soufre organique à dose à peu près égale.

Dans la *Sinapis alba*, le soufre organique est resté faible dans les feuilles, à partir de la floraison, mais au contraire très notable dans les inflorescences pendant la fructification aussi bien que pendant la floraison.

4° Le soufre, dans les composés volatils, est toujours très faible et ne se manifeste que jusqu'à la floraison complète. Toutefois, cette dose faible, constatée au moment de l'analyse, pourrait fort bien répondre à une élimination notable avec le cours du temps.

5° La répartition du soufre dans la graine sous les deux formes est très variable avec les espèces. Ainsi, dans l'*Avena sativa*, presque tout le soufre est à l'état organique, sauf une trace de sulfate ; tandis que dans le Lupin blanc il n'y a que 6,7 centièmes de soufre organique sur le soufre total.

6° Le maximum de soufre organique au moment de la floraison dans la *Sinapis alba* (35,6 centièmes, puis 17 à la fin) a été constaté également dans la *Camelina sativa* (32 centièmes, puis 17 à la fin); dans le *Tropœolum majus* (9 centièmes, puis 2,9 à la fin); dans l'*Allium cepa* (22,5 centièmes, puis 1,8 à la fin); dans l'*Avena sativa* (8,3 centièmes, puis 1,4 à la fin); dans le *Lupinus albus* (9,5 centièmes, puis 1,0 à la fin). Ce phénomène paraît donc offrir une certaine généralité : l'appauvrissement final de la plante en soufre organique paraissant dû à la fois à l'élimination d'une partie de celui-ci sous forme de composés volatils et à la réoxydation accomplie pendant la période de fructification.

N° 63. — Nouvelles observations sur les composés azotés volatils émis par la terre végétale; par M. BERTHELOT.

J'ai fait, dans le cours de l'année 1890, quelques observations nouvelles sur l'émission par la terre de composés azotés volatils, que j'avais signalés dans ma précédente campagne d'expériences : le sujet est assez intéressant au point de vue physiologique et agricole pour qu'il m'ait paru utile de faire connaître ces observations.

Les essais présents ont été faits avec des sables argileux ou des argiles pauvres en azote, mais amenés à peu près à la limite de saturation de la matière organique qu'ils renferment par ces éléments. Ils étaient disposés dans des pots de porcelaine, renfermant 1 kilogramme de matière, et placés dans de grandes cloches, de la capacité de 50 litres, ajustées sur des capsules de verre, destinées à recueillir l'eau de condensation.

Les expériences ont duré cinq mois et demi, de mai à octobre.

On a dosé :

1° L'ammoniaque condensée de ses éléments dans l'acide sulfurique étendu ;

2° L'ammoniaque, déplaçable par la magnésie, accumulée dans les eaux de condensation ;

3° L'azote organique, contenu dans celle-ci, après élimination de l'ammoniaque ; azote dosable après neutralisation par un léger excès d'acide, évaporation à sec et traitement du résidu par la chaux sodée.

D'après les résultats observés, l'exhalaison des produits azotés avait lieu avec une certaine activité relative tant que l'arrosage a entretenu la terre humide et l'évaporation intérieure. Avec la terre non arrosée, le phénomène est devenu incomparablement plus

lent ; cependant il a subsisté, c'est-à-dire que le sol sec a continué à exhaler des traces d'ammoniaque et de composés azotés volatils, pendant la seconde période, de durée à peu près égale à la première.

L'azote contenu dans les composés organiques volatils émis dans ces conditions par le sable argileux a toujours été fort supérieur à l'azote émis sous forme d'ammoniaque. La terre végétale, vingt fois plus riche en azote que le sable argileux ci-dessus, avait émis également ces deux ordres de composés dans mes essais précédents ; mais l'azote ammoniacal y prédominait sur l'azote organique, tout en lui demeurant comparable soit avec la terre nue, soit en présence des plantes supérieures. Il est probable d'ailleurs que dans tous les cas ces phénomènes subissent l'influence de la végétation des microbes ou plantes inférieures contenues dans tous les sols, et qui fabriquent ces traces de matières azotées volatiles, sortes de ptomaïnes végétales.

N° 64. — Sur l'odeur propre de la terre ; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

On connaît l'odeur spéciale, et qui n'est pas sans agrément, émise par la terre végétale récemment mouillée, après une courte pluie par exemple. Nous avons fait quelques essais pour en rechercher l'origine. Ces essais tendent à établir que le principe essentiel de cette odeur réside dans un composé organique, neutre, de la famille aromatique, et qui est entraîné par la vapeur d'eau, à la façon des corps possédant une très faible tension. L'odeur en est pénétrante, presque piquante, analogue à celle des matières camphrées, distincte d'ailleurs de celle des nombreuses substances connues de nous. Quant à la proportion, elle est extrêmement faible et peut être regardée comme voisine de quelques millionièmes.

Ce nouveau principe n'est ni un acide, ni un alcali, ni même un aldéhyde normal ; ses solutions aqueuses concentrées sont précipitables par le carbonate de potasse, avec production d'un anneau résineux. Chauffées avec la potasse, elles développent une odeur âcre, analogue à la résine d'aldéhyde. Elles ne précipitent pas le nitrate d'argent ammoniacal. Enfin elles donnent lieu, dans les conditions connues, c'est-à-dire en présence de la potasse et de l'iode, à une abondante formation d'iodoforme (1), propriété commune d'ailleurs à un grand nombre de substances.

(1) Cependant nous n'avons rencontré dans les liquides distillés ni furfurol,

N° 65. — Sur la préparation de l'hydrogène pur; par M. BERTHELOT.

La préparation de l'hydrogène absolument pur est un problème qui n'est pas complètement résolu, surtout au point de vue de l'analyse spectrale : l'une des plus grandes difficultés consiste à obtenir un gaz rigoureusement exempt de carbures et qui ne soit pas susceptible d'en reformer aux dépens des traces de poussière et de carbonates contenues dans les tubes. Le procédé qui offre le plus de garanties consiste à préparer l'hydrogène par l'électrolyse de l'eau et à le purifier en le lavant dans le permanganate de potasse, puis en le desséchant avec la potasse fondue.

L'emploi des métaux pour préparer l'hydrogène y laisse presque toujours quelque dose de carbures. Avec les métaux alcalins, en particulier, même sans contact avec du pétrole, cette impureté est inévitable, ces métaux contenant toujours, d'après leurs procédés industriels de préparation, des quantités plus ou moins sensibles d'acétylures, que l'eau change en acétylène et en ses hydrures. Ainsi l'hydrogène dégagé au moyen du potassium contient jusqu'à plusieurs centièmes d'acétylène. Avec le sodium, la dose de ce carbure est bien moindre, mais cependant susceptible d'être manifestée par ses caractères ordinaires.

N° 66. — Sur l'histoire des sciences chimiques au moyen âge par M. BERTHELOT.

Je prends la liberté de signaler aux lecteurs du *Bulletin* diverses publications que j'ai faites sur l'histoire de la chimie au *moyen* âge, sans vouloir entrer dans une exposition détaillée qui sortirait du cadre du présent journal. Tels sont :

1° Une note sur l'histoire de la balance hydrostatique (*C. R.*, 22 décembre 1890), établissant que cet appareil est décrit dans des auteurs latins du IVe ou Ve siècle de notre ère, et qu'il n'a jamais cessé d'être usité par les orfèvres du moyen âge, dans l'analyse des alliages d'or et d'argent (problème d'Archimède ou de la couronne).

J'y montre encore que les orfèvres évaluaient à cette époque les densités relatives des métaux par la méthode des moulages à cire perdue. Le procédé de suspension au moyen de cercles

ni acétone, non plus que l'alcool ordinaire, signalé par M. Müntz dans certaines terres, où son existence est d'ailleurs facile à expliquer. Mais elle ne paraît pas constituer un fait général.

concentriques dits à la Cardan était également connu au moyen âge. Enfin j'ai achevé de démontrer par des textes nouveaux que le nom de bronze est tiré de celui d'un alliage de cuivre et d'étain destiné à la fabrication des monnaies et préparé à Brindes (*Brundusium*) dès l'époque de l'empire romain.

2° Plusieurs mémoires sur les alliages d'or et d'argent et sur les recettes des orfèvres au temps de l'empire romain et du moyen âge. Les pratiques des orfèvres et joailliers anciens ne nous sont pas révélées seulement par l'examen des bijoux et objets précieux venus jusqu'à nous ; mais elles sont aussi consignées dans divers traités grecs et latins. Tels sont le Papyrus de Thèbes, conservé dans le musée de Leyde, et les ouvrages des anciens alchimistes grecs. J'ai traduit et publié ces ouvrages, et j'ai montré comment l'alchimie et l'espérance chimérique de faire de l'or sont nées des procédés techniques des orfèvres, les prétendues recettes de transmutation qui ont eu cours pendant tout le moyen âge n'étant à l'origine que des procédés pour préparer des alliages à bas titre, c'est-à-dire pour imiter et falsifier les métaux précieux. Or, j'ai reconnu que ces pratiques industrielles s'étaient conservées par une tradition technique non interrompue depuis l'époque romaine et durant la période carolingienne jusqu'aux XIIe et XIIIe siècles, où nous les trouvons en pleine vigueur dans les ouvrages des alchimistes latins. Cette transmission peut être démontrée par l'étude de deux manuscrits, l'un du temps de Charlemagne, conservé à Lucques et publié par Muratori dans ses *Antiquitates Italicæ*, sous le titre : *Compositiones ad tingenda musiva, pelles... aliaque artium documenta ;* l'autre, écrit au Xe siècle, qui se trouve à Schlestadt, et qui a été publié d'après une copie postérieure dans le *Recueil de la Société des antiquaires* de Londres, sous le titre de *Mappæ clavicula* (clef de la peinture). J'ai publié une analyse des *Compositiones* dans le *Journal des savants* (mars 1891, p. 182), et deux études détaillées distinctes de la *Mappæ clavicula* dans les *Annales de physique et de chimie* (février 1891) et dans la *Revue scientifique* (7 février 1891), et j'ai particulièrement relevé dans ces deux ouvrages du commencement du moyen âge un certain nombre de recettes, les unes imitées, les autres traduites littéralement de celles du Papyrus de Thèbes (retrouvé au XIXe siècle dans une momie), et de celles de la collection des alchimistes grecs : identité qui prouve la conservation continue des pratiques alchimiques, y compris celles de la transmutation, depuis l'Egypte jusque chez les artisans de l'Occident latin. On retrouve aussi certaines de ces pratiques dans les écrits techniques plus connus

d'Heraclius et du moine Théophile sur l'art de la peinture et la céramique. Ces pratiques, ainsi perpétuées par la tradition des ateliers, se sont rejointes vers la fin du XIIe siècle et au XIIIe avec les théories des alchimistes grecs, revenues en Occident par l'intermédiaire des Arabes.

3° Une suite d'études publiées dans le *Journal des savants* en août 1890, septembre 1890 et février 1891, a été précisément consacrée par moi à étudier cette filiation des théories alchimiques grecques jusqu'à l'Occident latin, à travers les Arabes.

Cette histoire est fort obscure, à cause des pseudonymes et des faussaires qui y ont pris à diverses époques les noms des anciens auteurs. Par exemple, l'authenticité des traités attribués à Geber doit être, jusqu'à preuve positive, révoquée en doute, particulièrement pour les traités théoriques, tels que la *Summa perfectionis magisterii*, traité qui ne remonte peut-être pas au delà du XIIIe siècle ou de la fin du XIIe ; les pures collections de recettes, telles que le *Liber investigationis*, le *Testamentum* de Geber et l'ouvrage de Razès, *De salibus et aluminibus*, paraissent plus anciennes, mais avec de nombreuses interpolations. Cette étude est à reprendre de fond en comble par des arabisants, versés à la fois dans la connaissance de la chimie, de l'arabe et dans la critique des manuscrits. Les ouvrages du faux Geber ne contiennent d'ailleurs aucune citation formelle et directe empruntée aux alchimistes grecs, ce qui fortifie les doutes ; car il existe une autre série d'ouvrages alchimiques latins, donnés aussi comme traduits de l'arabe ou de l'hébreu, et qui portent les traces certaines de leur filiation avec les alchimistes grecs. Tels sont le *Liber de compositione alchemiæ* de Morienus, traduit en 1182 (v. s.) ; les écrits de Calid et du faux Aristote, tous ouvrages cités par les orientalistes comme ayant existé en arabe ou en syriaque sous des titres analogues ; tels sont particulièrement la *Turba philosophorum* et les opuscules de *Rosinus*, où l'on retrouve des phrases et même des pages entières traduites du Pseudo-Démocrite grec, ainsi que je l'ai établi.

Arnaud de Villeneuve, Roger Bacon, les écrivains pseudonymes qui ont attribué leurs œuvres à Raymond Lulle et à saint Thomas d'Aquin, ne viennent qu'après les auteurs arabes précédents, qu'ils citent d'ailleurs souvent, d'après leurs traductions latines. Ceci est surtout frappant dans l'étude des théories de transmutation.

La théorie de la matière première, capable d'engendrer tous les corps par ses déterminations spécifiques, remonte au *Timée* de Platon. Elle a été appliquée par les alchimistes grecs, tels que

Synésius au IVe siècle, à la constitution des métaux, supposés formés par le mercure des philosophes.

Cette théorie a été précisée par les alchimistes arabes à une époque qu'il serait téméraire aujourd'hui de faire remonter au delà du XIIe siècle, c'est-à-dire du temps d'Avicenne et de ses disciples. Ils ont regardé tous les métaux comme formés dans la terre par l'union du mercure et du soufre, plus ou moins purs, sous l'influence du temps et des actions sidérales. Mais je me borne à signaler ces études, destinées à établir sous un nouveau point de vue la filiation historique des faits et des théories de la chimie à travers le moyen âge.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur un défaut grave que présentent les dessiccateurs employés habituellement; W. HEMPEL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3566). — Dans ces appareils, la matière desséchante est, en général, placée à la partie inférieure, et la substance à dessécher lui est superposée. Comme la vapeur d'eau est plus légère que l'air, il en résulte que l'air sec est plus lourd que l'air humide. Aussi les couches d'air sec restent-elles à la partie inférieure de la cloche; celles d'air humide demeurent au sommet, et la dessiccation n'a lieu que par le jeu assez lent de la diffusion.

L'auteur place la substance à dessécher dans un vase qui repose sur la platine du dessiccateur; puis, sur celle-ci, un trépied qui porte la substance desséchante (vase garni de chlorure de calcium ou encore d'acide sulfurique avec des fragments de verre, porcelaine ou ponce exempte de chlorures). Dans ces conditions, il s'établit au sein du dessiccateur des courants continuels provenant de la différence de densité des couches sèches et humides, et la dessiccation se fait trois fois plus vite qu'avec la disposition habituelle. L. B.

Appareil pour les distillations fractionnées dans le vide; H. SCHULZ (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3568). — Cet appareil est fondé sur le même principe que celui de M. Brühl (*Ibid.*, t. **21**, p. 3339; *Bull.*, 3e sér., t. **1**, p. 352) et que ceux qui ont été proposés depuis. Seulement, dans le cas présent, la platine portant la série de récipients disposés en cercle tourne en entraînant la cloche dans son mouvement de rotation. Au contraire, l'allonge reste immobile. Un joint en caoutchouc permet le mouvement de rotation, sans qu'on ait à perdre le vide (voir la figure dans le mémoire original). L. B.

Sur l'hypothèse de l'association considérée au point de vue de ses relations avec les théories de Clausius et de Van't Hoff; J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3582). — L'auteur a récemment attaqué l'hypothèse d'Arrhénius sur la dissociation des corps en solution (*Ibid.*, p. 3519); aujourd'hui il fait valoir les mérites de l'hypothèse de M. Armstrong (*Chem. Soc.*, t. **53**, p. 116), savoir que, dans les solutions, les molécules du corps dissous, loin de se dissocier, s'agrégeraient au contraire de manière à former des polymères d'ordre plus ou moins élevé. Il fait voir que, dans ces groupes complexes, les molécules peuvent être animées continuellement d'un mouvement relatif. Nous croyons devoir renvoyer au mémoire original. L. B.

Influence de la pression sur la dissociation; Br. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3752). — L'auteur a fait voir (*Ibid.*, t. **15**, p. 461) que la température critique T_m d'un mélange de deux corps est la moyenne entre les températures critiques T et T' des composants, en sorte que si n et $100 - n$ sont les quantités centésimales de chacun de ces corps, on a

$$T_m = \frac{nT + (100 - n)T'}{100}.$$

D'après cela, on aurait un moyen de vérifier si un corps est ou non complètement dissocié à la température de sa vaporisation totale en vase clos; il suffit pour cela de connaître T et T', puisque n est fourni par l'équation du dédoublement du corps. Et même, si l'on suppose que la dissociation n'est pas totale, en étendant la loi précitée au cas d'un mélange de trois corps, la substance étudiée et ses deux composants, on aurait un moyen d'apprécier le degré de dissociation. En général, les composants étant plus volatils que le composé, si la décomposition est incomplète, on

observera la disparition du ménisque liquide à une température supérieure à la valeur de T_m calculée par la formule donnée plus haut.

On trouve qu'il en est ainsi pour le chlorure et le bromure d'amyle ; la dissociation est donc incomplète, sans doute en raison de l'accroissement de pression.

Avec le chlorocarbonate d'éthyle qui, à 150°, se décompose complètement en anhydride carbonique et chlorure d'éthyle

$$Cl.CO.OC^2H^5 = CO^2 + C^2H^5Cl,$$

on trouve par le calcul $T_m = 121$ à 127°, suivant les valeurs choisies pour T et T'. L'expérience donne pour le point critique des valeurs qui se groupent entre 125 et 140°. L'accord est assez satisfaisant et montre que, malgré l'excès de pression, le dédoublement est complet ou à peu près. Après refroidissement des tubes, on trouve que leur contenu est devenu plus mobile, et si l'on brise l'un d'eux, on observe une explosion comparable à un coup de pistolet. L. B.

Nouvelle méthode pour déterminer la densité des liquides et de leurs vapeurs saturées ; S. YOUNG (*Chem. soc.*, t. **59**, p. 37). — Travail de physique pure ; nous nous bornerons à mentionner le principe de la méthode employée. Soit un tube cylindrique en verre, scellé aux deux extrémités et placé verticalement ; on l'a partiellement rempli d'un liquide ; le reste de la cavité est vide d'air et occupé par la vapeur du liquide. Supposons qu'on maintienne à une certaine température connue t une fraction m de la longueur totale de la cavité du tube, le restant $1 - m$ étant porté à une certaine température plus élevée T. L'équilibre s'étant établi, on verra le liquide occuper une fraction p de la longueur du tube, le reste étant pris par l'air saturé de sa vapeur. La fraction p est une fonction de m, de t et T, et aussi du rapport r entre les densités du liquide et de sa vapeur à T°. Si maintenant on déplace le tube dans le sens vertical, de manière que la longueur m' soit chauffée à t et la longuenr $1 - m'$ à T, la fraction p variera en conséquence et prendra une autre valeur p'. Les rapports m, m', p, p' se lisent sur une graduation du tube ; ceci posé, il est facile de trouver deux équations représentant les deux expériences, et d'où l'on tirera le volume occupé par 1 gramme de liquide et aussi le rapport r, et par suite le volume occupé par 1 gramme de vapeur. On a donc à la fois la densité du liquide et celle de sa vapeur. Nous ne décrirons pas les dispositions expéri-

mentales adoptées par l'auteur, nous ne parlerons pas des corrections dues à la dilatation de l'enveloppe qu'il convient d'apporter. L'auteur applique sa méthode au chlorure de carbone CCl^4. Le principal avantage du procédé consiste en ce qu'il s'applique même aux corps qui attaquent le mercure, puisque ni le liquide ni la vapeur n'ont le contact de ce métal. L. B.

Action de la lumière sur l'éther pur en présence de l'oxygène humide ; A. RICHARDSON (*Chem. soc.*, t. **59**, p. 51). — L'auteur ayant déjà publié une note sur ce sujet (*Proc. chem. soc.*, 1889, p. 134) et montré que même avec de l'éther pur il se fait toujours de l'eau oxygénée, MM. Dunstan et Dymond ont contesté ces résultats (*Chem. soc.*, t. **57**, p. 574 et 988; *Bull.*, 3e série, t. **4**, p. 653, et t. **5**, p. 70) et affirmé que, si l'éther est parfaitement purifié, il ne s'engendre pas d'eau oxygénée. L'auteur a repris cette question. Ses expériences ont été faites en s'astreignant aux conditions suivantes : employer de l'éther parfaitement purifié et débarrassé de toute substance ayant servi à la purifier; se servir de flacons en verre aussi incolore que possible; faire que l'éther soit toujours en contact avec l'oxygène et non avec sa propre vapeur. Dans ces conditions, M. Richardson a toujours constaté la formation de l'eau oxygénée. Les résultats négatifs obtenus par MM. Dunstan et Dymond peuvent provenir de purification incomplète de l'éther, du fait que les flacons étaient faits de verre un peu vert, et sans doute aussi de ce que la vapeur d'éther avait, en se dilatant, chassé tout l'oxygène placé au début dans le flacon.

L'auteur a fait ensuite les expériences suivantes : dans un vase clos, il a placé de l'éther et de l'oxygène humide, en ayant soin d'opérer toujours dans une obscurité complète. A la température ordinaire, il ne s'est pas engendré d'eau oxygénée, tandis que, si l'on maintient le tout à la température de 80° environ pendant quelques jours, il se fait des quantités notables de H^2O^2, surtout s'il y a un excès d'éther liquide. La chaleur peut donc, dans une certaine limite, remplacer la lumière dans ces expériences.

D'où vient l'eau oxygénée ? Prend-elle naissance aux dépens de la vapeur d'eau, ou provient-elle de la destruction de l'éther ? Il est à peu près certain que, à la lumière, elle provient de l'eau ajoutée au mélange. Cependant l'auteur ayant chauffé vers 80° pendant quatre jours, dans l'obscurité la plus complète, de l'éther desséché sur le sodium avec de l'oxygène parfaitement sec, a vu se former encore de l'eau oxygénée. L. B.

Sur le poids moléculaire du dioxyde d'azote ; W. RAMSAY (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **3**, p. 66). — Par la méthode cryoscopique, dans l'acide acétique on trouve Az^2O^4.

Sur la détermination de la structure des acides de la série aliphatique et sur la « théorie dynamique » ; K. AUWERS et **Louis L. JACKSON** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1599). — La première partie de ce travail sert à démontrer que l'acide brométhylsuccinique de M. Bischoff n'est autre que l'acide diméthylglutarique symétrique, ce que ce dernier a d'ailleurs admis déjà (voir *D. ch. G.*, t. **23**, p. 1464).

Les auteurs en concluent que tous les acides succiniques substitués de M. Bischoff, préparés par la méthode qui a fourni le soi-disant acide diméthylsuccinique, doivent être soumis à un contrôle sérieux et seront vraisemblablement reconnus comme des acides glutariques substitués. Ce serait d'autant plus nécessaire que la théorie de l'isomérie dynamique de M. Bischoff ayant été fondée pour expliquer les isoméries de ces acides soi-disant succiniques substitués, l'enregistrement de ces corps dans la série glutarique ferait tomber d'elle-même cette théorie. Les auteurs pensent que les meilleurs moyens pour arriver à la détermination de la formule de ces acides consiste dans la bromuration, qui indiquera le nombre d'atomes d'hydrogène libres dans les atomes de carbone en α par rapport aux groupes carboxylés, et dans la détermination de la conductibilité électrique de ces acides, qui varie d'un groupe à un autre.

Recherches sur les acides glutariques : *Acide αα-diméthylglutarique* $\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^3 \\ | \qquad\qquad | \\ COOH \quad COOH \end{array}$. — On dissout 4gr,6 de sodium dans 80 centimètres cubes d'alcool absolu, et on y ajoute à froid 34gr,8 d'éther méthylmalonique. Le mélange ayant été chauffé au bain-marie, puis refroidi, on y ajoute 39 grammes d'éther α-bromo-isobutyrique. Après avoir chauffé le tout pendant douze heures, on saponifie l'éther formé, par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué. Le produit de la réaction est ensuite cristallisé dans l'eau bouillante. Les aiguilles obtenues fondent à 105-106°.

Le sel d'argent est insoluble dans l'eau et ne noircit pas à la lumière diffuse.

Anhydride diméthylglutarique $\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^3 \\ | \qquad\qquad | \\ CO\text{—}O\text{—}CO \end{array}$. — On l'obtient en chauffant quelque temps l'acide à son point d'ébullition,

ou mieux en le traitant au bain-marie par le chlorure d'acétyle ; le produit obtenu est traité par le carbonate de sodium pour lui enlever l'acide non transformé, et cristallisé dans la ligroïne bouillante, dans laquelle il est peu soluble. On obtient ainsi des prismes rectangulaires fondant à 92-93°.

Anhydride αα-bibromo-αα-diméthylglutarique

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CBr\text{-}CH^2\text{-}CBr\text{-}CH^3 \\ | \qquad\qquad | \\ CO\text{—}O\text{—}CO \end{array}$$

— On verse lentement 9 grammes de brome sur un mélange de 2 grammes d'acide diméthylglutarique et de 0gr,4 de phosphore rouge; pour faire absorber les dernières portions de brome, il faut chauffer le mélange à 100°.

Les cristaux obtenus sont purifiés dans la ligroïne bouillante, qui laisse déposer par refroidissement des prismes obliques, fondant à 92-93°. Ce composé se laisse sublimer sans décomposition.

Lorsqu'on dissout à froid cet anhydride dans une lessive de soude à 10 0/0, on obtient une solution claire qui, après avoir été acidulée, cède à l'éther un composé cristallisant en feuilles incolores hexagonales fondant à 95-96°. Cette nouvelle substance est acide et donne à l'analyse des chiffres concordant avec la formule

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}COH\text{-}COOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3\text{-}COH\text{-}COOH \end{array}$$

; cette formule semble pourtant peu probable, car elle contient deux hydroxyles en γ par rapport à un carboxyle, ce qui suppose une forte tendance à la formation d'une dilactone.

Bromuration de l'acide glutarique. — L'acide glutarique, bromé comme on l'a précédemment indiqué pour l'acide diméthylglutarique, fournit un bromure acide. Celui-ci, transformé au moyen de l'alcool absolu en éther diéthylique, donne une huile bouillant entre 167 et 180° sous 30 millimètres de pression. Les chiffres fournis à l'analyse indiquent un mélange d'environ 75 0/0 d'éther bibromé et 25 0/0 d'éther monobromé. La faible quantité de substance employée n'a pas permis de pousser plus loin la purification, mais les résultats obtenus permettent d'affirmer que la bromuration des acides de la série glutarique par la méthode Hell-Volhard-Zelinsky permet de remplacer par du brome deux atomes d'hydrogène en α, par rapport aux carboxyles. V. A.

Sur les formules du benzène; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, **23**, p. 1007). — L'auteur pense qu'on peut interpréter,

avec la formule prismatique du benzène, les travaux de Baeyer sur les acides hydrotéréphtaliques.

Il refuse d'admettre la formule de Kekulé; celle-ci doit fournir deux isomères bisubstitués ortho, car si une double liaison entre deux atomes de carbone a un sens, elle doit être différente d'une simple liaison.

Il conclut en disant qu'au point de vue statique le benzène correspond à la formule prismatique, et qu'au point de vue dynamique la formule hexagonale semble préférable.

Il termine en annonçant qu'il commence l'étude de la β-picoline, qu'il suppose pouvoir exister sous deux formes isomériques, et qu'il va comparer les hydrures des acides nicotianiques.

V. A.

Sur les relations qui existent entre la marche des substitutions et les poids atomique et moléculaire des substituants; F. KEHRMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 130).— L'orientation, dans les phénomènes de substitution dans le noyau benzénique, est gouvernée aussi bien par la grandeur moléculaire des substituants que par la loi des affinités.

Exemples :

Substitution d'un atome d'hydrogène du noyau benzénique. — Un groupe déjà substitué exerce plutôt son influence sur la position ortho que sur la position méta ou para. Ainsi, les composés possédant un substitué à poids moléculaire faible, hydroxylé, amidé, etc., donnent facilement des dérivés ortho.

Si l'on augmente le poids du groupe amidé ou hydroxylé par éthérification, on n'obtient alors plus que des dérivés para.

Dérivés polysubstitués du benzène. — Quand un noyau possède déjà deux restes alcoylés, le substituant vient se placer de préférence en ortho du plus petit groupe alcoylé.

Dans la substitution d'un groupe nitré, cette règle garde toute sa valeur, et, dans le cas où un radical positif pesant et un radical négatif léger sont déjà substitués, elle suffit même à annuler l'action électro-chimique inverse qui tendrait à placer le groupe nitré auprès du radical positif.

Dans le cas où deux restes substitués sont égaux entre eux, mais de valeur différente par suite de leur position relative vis-à-vis d'autres substitués, la substitution se fera, dans ces restes, plus facilement dans celui qui est le plus loin des autres substitués.

Exemple : l'hydrotoluquinone peut donner deux éthers mono-

alcoylés; le plus facile à préparer sera celui dans lequel la substitution a lieu dans l'hydroxyle le plus éloigné du groupe méthyle.

M. Nölting a trouvé que les monamines dans lesquelles les positions méta sont alcoylées, ne donnent pas de rosanilines. Cela découle des principes exposés ici, puisque les alcoylés sont en position ortho par rapport au point où doit s'opérer la condensation, et gênent par conséquent cette réaction. V. A.

Influence de quelques sels inorganiques sur le pouvoir rotatoire du saccharose; K. FARNSTEINER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3570, et *Thèse*, Iéna, 1890). — L'auteur a étudié l'influence exercée sur le pouvoir rotatoire des solutions sucrées par l'addition d'un sel métallique (chlorure alcalino-terreux ou alcalin); il a successivement fait varier la proportion de sel, de sucre et d'eau, en laissant constante celle des deux autres éléments. La température était constamment à 17°,5. On trouvera dans le mémoire original les tableaux des observations. Nous nous bornerons à retenir ici que l'addition de sel diminue toujours sensiblement le pouvoir rotatoire du sucre ; la diminution de rotation n'est pas proportionnelle à la quantité de sel ajouté, toutes choses égales d'ailleurs, mais varie suivant une loi plus complexe, offrant souvent un maximum. Cependant on peut noter la relation intéressante que voici : si l'on considère des solutions sucrées de même richesse saccharine, renfermant sous le même volume molécules égales de chlorure de strontium, calcium ou magnésium, on trouve que, dans chaque cas, la dépression observée D est sensiblement en raison inverse du poids moléculaire du sel :

$$M_{SrCl^2} D_{SrCl^2} = M_{CaCl^2} D_{CaCl^2} = M_{MgCl^2} D_{MgCl^2},$$

relation analogue à celle de la loi de Raoult; le chlorure de baryum ne satisfait pas à cette relation.

On a de même sensiblement :

$$M_{KCl} D_{KCl} = M_{NaCl} D_{NaCl}.$$

Mais le produit MD n'est pas le même, toutes choses égales d'ailleurs, pour les chlorures RCl^2 et pour les chlorures RCl.

L. R.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'acide azothydrique ou azo-imide Az^3H ; **Th. CURTIUS** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3023). — *Benzoylhydrazine* $C^6H^5COAzHAzH^2$. — On l'obtient en mélangeant de l'éther benzoylglycolique et de l'hydrate d'hydrazine, molécule à molécule. Elle cristallise dans l'alcool en larges feuillets brillants fondant à 112°, réduit à froid la liqueur de Fehling et possède une réaction neutre, est décomposée par les acides ou les alcalis, en ses constituants ; le nitrite de sodium réagit en donnant la benzoylazimide.

Benzoylbenzalhydrazine C^6H^5-CO-AzH-Az=CH-C^6H^5. — Obtenue en agitant un mélange d'aldéhyde benzoïque et de benzoylhydrazine, en proportions moléculaires. Cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores fondant à 203°. Insoluble dans l'eau.

Dibenzoylhydrazine symétrique C^6H^5COAzH-AzH-COC^6H^5. — Obtenue par décomposition de la benzoylhydrazine sous l'action de la chaleur

$$2C^6H^5COAzHAzH^2 = (C^6H^5COAzH)^2 + Az^2H^4.$$

Cristallise dans l'alcool en fines aiguilles soyeuses fondant à 233°. Très peu soluble dans l'eau. Les acides et les alcalis la décomposent en acide benzoïque et hydrazine.

Benzoylazimide ou *azoture de benzoyle* $C^6H^5CO\text{-}Az\begin{matrix}\diagup Az\\ \| \\ \diagdown Az\end{matrix}$. — S'obtient en acidulant à froid, au moyen de l'acide acétique, une solution aqueuse de 1 molécule de benzoylhydrazine et de 1 molécule de nitrite de sodium.

Prismes incolores fusibles à 30°, insolubles dans l'eau. Ce corps est volatil avec la vapeur d'eau ; il possède une odeur rappelant le chlorure de benzoyle et attaque fortement les muqueuses ; sa réaction est neutre ; les acides sont sans action sur lui, mais les alcalis le décomposent en azoture alcalin et en benzoate. Il réduit la solution ammoniacale argentique à l'ébullition.

Acide hydrazinacétique ou *amidoglycocolle*

$$AzH^2\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H.$$

— On fait réagir 1 molécule d'éther benzoylglycolique sur 2 molécules d'hydrate d'hydrazine ; il cristallise tout d'abord de la

benzoylhydrazine ; les eaux-mères sont évaporées, et le résidu, cristallisé dans l'alcool, fournit l'acide sous forme de tables vitreuses fondant à 93°; très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Réaction neutre ; goût sucré ; se dissout en violet foncé dans la solution alcaline cuprique ; se colore en rouge par le perchlorure de fer ; réduit la liqueur de Fehling et la solution argentique ; se décompose sous l'action des acides ou des alcalis en acide glycolique et hydrazine.

Acide benzalhydrazine acétique C^6H^5-CH=Az-AzH.CH^2.COOH. — Obtenu en agitant une solution faiblement alcaline d'amidoglycocolle et de benzaldéhyde à molécules égales. Cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, fondant à 156°,5. Peu soluble dans l'eau.

Hippurylhydrazine C^6H^5CO-AzH-CH^2-CO-AzH-AzH^2. — On ajoute de l'hydrate d'hydrazine à une solution d'éther hippurique dans l'alcool bouillant. Il se sépare par refroidissement de belles aiguilles fondant à 162°,5 réduisant à froid la solution ammoniacale d'argent et la liqueur de Fehling. Assez soluble dans l'eau froide, Décomposée par les acides et les alcalis en ses constituants.

Hippurylbenzalhydrazine

$$C^6H^5\text{-CO-AzH-}CH^2\text{-CO-AzH-Az=CH-}C^6H^5.$$

Obtenue en agitant une solution aqueuse d'hippurylhydrazine avec la benzaldéhyde. Cristallise dans l'alcool en feuilles fondant à 182°.

Dérivé nitrosé. — Ce composé donne à l'analyse des chiffres peu concordants, correspondant à une mononitrosohippurylhydrazine. On l'obtient en acidulant par l'acide acétique une solution refroidie à 0° d'hippurylhydrazine et de nitrite de sodium, à molécules égales. Cristallise dans l'alcool, en aiguilles anisotropes fondant à 98°, insoluble dans l'eau ; donne la réaction de Liebermann; décomposé par les acides, ou mieux, par les alcalis, en azo-imide et acide hippurique, réaction acide. La solution ammoniacale précipite par les sels d'argent une poudre blanche explosible.

Préparation de l'acide azothydrique. — On dissout l'hippurylhydrazine nitrosée dans la soude diluée, au bain-marie. Puis, la solution alcaline étant portée à l'ébullition dans un ballon, on y fait tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique dilué, et on recueille directement l'azo-imide, qui distille avec la vapeur d'eau, dans une solution neutre d'argent. L'azoture d'argent ainsi obtenu est séché à 60-70°.

En faisant bouillir ce sel d'argent avec de l'acide sulfurique di-

lué de 8 parties d'eau, et en fractionnant le liquide distillé, on obtient dans les premières portions un acide à 27 0/0. Il n'est pas prudent de chercher à obtenir une solution plus concentrée à cause du danger d'explosion.

La solution à 27 0/0 est plus lourde que l'eau, possède une odeur insupportable, et produit des fumées avec le gaz ammoniac.

Sel de baryum Az^6Ba. — Obtenu en saturant l'acide, par l'hydrate de baryum : cristaux brillants anisotropes, anhydres, neutres solubles dans l'eau. Détone faiblement en produisant une lumière verte.

Sel d'argent Az^3Ag. — Petits primes anisotropes, fondant à 250° environ en produisant une violente explosion, solubles dans l'ammoniaque et dans les acides minéraux concentrés.

Sel mercureux Az^6Hg^2. — Insoluble dans l'eau, très explosif, se colore en noir par l'ammoniaque.

Sels ferreux et cuivreux. — Précipités insolubles rouges très explosifs.

Sel de sodium et sel d'ammonium. — Très solubles dans l'eau, ne cristallisent pas dans le système cubique. Le sel d'ammonium se dissout à 100° en se volatilisant. En terminant, l'auteur exprime son espoir d'obtenir dans la suite des combinaisons azotées plus complexes, telles que H^2Az-AzH-AzH^2, et d'ouvrir ainsi une nouvelle voie aux études chimiques. V. A.

Notice sur le diamant; A. KRAUSE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2409). — L'auteur a bien voulu prouver que le diamant est bien réellement du carbone cristallisé et non un autre élément possédant le poids atomique du carbone. Il a identifié l'acide carbonique formé par la combustion du diamant avec l'acide carbonique ordinaire; pour cela, il a transformé cet acide carbonique en carbonate de sodium, dont les propriétés physiques : fusion aqueuse, eau de cristallisation, solubilité, conductibilité électrique, ont été trouvées les mêmes que celles du carbonate de sodium ordinaire.

V. A.

Sur des bromures cuivriques ammoniacaux; T. W. RICHARDS (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3790). — Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur du bromure cuivrique, celui-ci augmente de volume, s'échauffe et se change en une poudre bleue qui, exposée à l'air, perd de l'ammoniaque avec une singulière facilité. Elle se dissout sans altération dans une faible quantité d'eau ; un excès de ce liquide la décompose avec dépôt d'hy-

drate cuivrique. La composition de ce sel est $CuBr^2.6AzH^3$. M. Rammelsberg (*Pogg. Ann.*, t. **55**, p. 246) n'avait trouvé que $5AzH^3$.

Le corps précédent, exposé à l'air, se convertit en une poudre vert-olive ; la chaleur facilite cette dissociation. A 165°, même dans une atmosphère de gaz ammoniac, on obtient comme résidu une matière verte de composition $CuBr^2.4AzH^3$. Ce corps ne commence à se dédoubler qu'au-dessus de 200° ; l'eau en excès le décompose en divers produits, principalement ammoniaque, hydrate et oxybromure cuivrique. Il est soluble dans une solution concentrée de bromure d'ammonium et semble cristalliser avec celui-ci en toute proportion. L. B.

Sur les combinaisons ammoniacales de l'iridium (1) ; **W. PALMAER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3810). — Dans un travail antérieur (*Ibid.*, t. **22**, p. 15; *Bull.*, 3e série, t. **1er**, p. 366), l'auteur a annoncé l'existence de trois séries de sels irideux ammoniacaux. Le présent mémoire est consacré à l'étude d'une de ces séries, dont la formule générale est $IrX^3.5AzH^3$ (ou $Ir^2X^6.10AzH^3$) ; elle correspond parfaitement comme composition et propriétés chimiques à celle des sels purpuréo-cobaltiques, -chromiques et -rhodiques ; mais elle s'éloigne par la nuance de ses représentants d'avec les sels purpuréo-cobaltiques et chromiques. Aussi, au lieu de les appeler sels purpuréo-irideux, l'auteur les nomme-t-il le plus souvent sels irideux pentammoniés (1).

Chlorure irideux pentammonié $IrCl^3.5AzH^3$. — Ce sel prend naissance (*loc. cit.*) lorsqu'on fait recristalliser les produits de l'action de l'ammoniaque sur les chlorures irideux ou iridiques, simples ou doubles ; il forme alors des cristaux octaédriques d'un rouge vineux foncé qui, recristallisés encore une fois dans l'eau pure, se déposent avec la même forme, mais avec une nuance brun-jaunâtre. D'autre part, si l'on précipite le sulfate-chlorure irideux pentammonié pur au moyen d'une quantité équivalente de chlorure de baryum, on obtient un sel de même composition et de même forme cristalline, mais de nuance jaunâtre pâle. Il est probable qu'il n'y a pas là isomérie, mais identité chimique entre les deux variétés rouge et jaunâtre, la rouge étant seulement souillée d'une trace de chloro-iridate d'ammonium.

(1) M. Jörgensen a cependant appelé sels purpuréo-rhodiques des sels incolores ou jaunes tout à fait analogues à ceux dont il est question aujourd'hui. (*N. de la R.*)

Les cristaux constituent des octaèdres orthorhombiques $b^{1/2}$, avec les paramètres $a : b : c = 0,9858 : 1 : 1,5519$. Leur densité est 2,68 à 15°,3. Une partie de sel se dissout dans 153,1 parties à cette même température. Il faut le chauffer au-dessus de 275° pour qu'il s'altère en devenant gris. Traité par l'acide sulfurique à froid, il ne perd que deux atomes de chlore sur trois en donnant lieu à un sulfate-chlorure. De même, à froid, on ne peut précipiter par l'azotate d'argent que les deux tiers du chlore total. Le sel est donc (abstraction faite de la nuance) un chlorure chloropurpuréo-irideux.

Sulfate-chlorure irideux pentammonié $IrClSO^4.5AzH^3 + 2H^2O$. — La préparation de ce sel a été décrite antérieurement (*loc. cit.*). Ajoutons seulement que la solution étendue du trichlorure ammoniacal, après traitement par l'acide sulfurique, fournit par refroidissement un dépôt de fines aiguilles, qui sont sans doute un sulfate acide. Si l'on chauffe, les cristaux se redissolvent, et, par addition d'alcool, la dissolution laisse précipiter du sel neutre.

La densité du chlorosulfate à 15° est 2,551 pour le sel hydraté, et 2,691 pour le sel anhydre. 1 partie de ce dernier se dissout à 15° dans 134,5 parties d'eau. Les cristaux à $2H^2O$ sont des prismes clinorhombiques : $a : b : c = 1,1984 : 1 : 0,74831$; $\beta = 84°48',5$. Faces a^1 et o^1 dominantes, m ; les cristaux sont du reste petits et imparfaits.

Chlorobromure irideux pentammonié $IrClBr^2.5AzH^3$. — On précipite le sulfate-chlorure par une quantité équivalente de bromure de baryum. Cristaux jaune clair, inaltérables à 100°, solubles à 15° dans 213,6 parties d'eau. Densité, 3,007. Prismes orthorhombiques, $a : b : c = 0,98765 : 1 : 1,5296$.

Chloro-iodure irideux pentammonié $IrClI^2.5AzH^3$. — Se prépare comme le précédent. Cristaux d'un jaune brunâtre, inaltérables à 100°, solubles à 15° dans 104,5 parties d'eau. Densité, 3,118. Prismes orthorhombiques, $a : b : c = 0,9424 : 1 : 1,422$.

Azotate-chlorure irideux pentammonié $IrCl(AzO^3)^2.5AzH^3$. — Décrit antérieurement. Soluble à 15° dans 51,5 parties d'eau. Densité, 2,404.

Azotite-chlorure irideux pentammonié $IrCl(AzO^2)^2.5AzH^3$. — On traite le trichlorure par une quantité équivalente d'azotite d'argent. Grands prismes jaune pâle, très solubles, inaltérables à 100°. Densité, 2,519. Prismes orthorhombiques, $a : b : c = 0,9651 : 1 : 0,535$.

Oxalate-chlorure irideux pentammonié $IrClC^2O^4.5AzH^3$. — On précipite le chloronitrate par l'oxalate d'ammonium ; fines aiguilles incolores, peu solubles.

Chloroplatinate irideux pentammonié $IrCl^3.5AzH^3.PtCl^4$. — On ajoute du chlorure platinique à une solution du trichlorure irideux ammoniacal. Précipité orangé très peu soluble, très dense, formé de lamelles rectangulaires microscopiques.

Action des réactifs sur les chlorosels irideux pentammoniés. — Voici comment agissent un certain nombre de réactifs sur une solution saturée de chloronitrate (ou, dans certains essais, de trichlorure) : azotate d'argent, pas de précipité, même après ébullition prolongée; iodure de potassium, précipité cristallin, jaune pâle, de chloro-iodure; chlorure de platine, précipité orangé, cristallin, très abondant; chlorure mercurique, au bout d'une heure, faible précipité formé en partie de fines aiguilles, en partie de cristaux rhomboïdaux raccourcis; iodomercurate de potassium, précipité blanc, d'aiguilles microscopiques; chloro-iridate de potassium, précipité abondant, brun-chocolat, micro-cristallin; ferrocyanure de potassium, au bout de douze heures, précipité jaune pâle, formé de cristallites plumeux, sans doute de chloro-ferrocyanure; ferricyanure de potassium, pas de précipité; cyanure mercurique, pas de précipité; acide fluosilicique, précipité blanc, immédiat, formé de fines lamelles rhomboïdales, sans doute de chloro-fluosilicate; sulfure d'ammonium, pas de précipité, et, après addition d'alcool, précipité blanc laiteux, amorphe; oxalate d'ammonium, au bout de quelque temps, précipité blanc cristallin, de chloro-oxalate; bichromate de potassium, précipité jaune formé de cristallites plumeux; azotite de potassium et acide azotique, précipité blanc cristallin; phosphate ou pyrophosphate de sodium, pas de précipité; hyposulfate de baryum, précipité blanc formé de petits prismes; chlorure de platine et acide sulfurique, précipité orangé, formé de petites lamelles rectangulaires; chlorure d'or, précipité abondant, rouge-grenat, formé de prismes rhomboïdaux bien nets; acide chlorhydrique, dans la solution du chlorure, en précipite celui-ci; acide sulfureux, pas d'action, même à l'ébullition.

Action du chlore sur le chlorure irideux pentammonié. — Le sel, chauffé avec de l'eau régale, fournit des chlorures irideux et iridique, ainsi que du sel ammoniac; si l'on prolonge l'action de l'eau régale, tout est finalement transformé en chlorure iridique. A froid, une solution concentrée de $IrCl^3.5AzH^3$, traitée par le chlore gazeux, se colore en beau violet-pourpre; la liqueur, qui offre la coloration du permanganate, exposée à la lumière, vire au brun, et, si on fait de nouveau passer du chlore, reprend sa nuance violette. Du reste, tous les chlorures d'iridium ammoniacaux se

colorent en violet par le chlore ; le chlorure iridique pur devient dans ces conditions rouge-groseille.

En résumé, on voit que tous les sels décrits précédemment correspondent parfaitement aux chlorure, bromure, iodure, sulfate, azotate, etc., chloropurpuréo-cobaltiques, -chromiques ou -rhodiques. Une partie du chlore fait partie du noyau et ne s'échange que très difficilement contre d'autres radicaux. Cependant, en suivant la marche tracée par M. Jörgensen (*Journ. prakt. Ch.*, nouv. sér., t. 27, p. 445 ; *Bull.*, 2e sér., t. 41, p. 24), relativement aux dérivés du rhodium, l'auteur a réussi à préparer des composés bromo et nitrato-purpuréo-irideux. On ne traitera aujourd'hui que des bromo-sels.

Bromure irideux pentammonié $IrBr^3.5AzH^3$. — On peut employer deux modes de préparation calqués sur ceux donnés par M. Jörgensen pour les sels de rhodium :

1° On fait bouillir pendant quatre heures 1 gramme de $IrCl^3.5AzH^3$ avec 1 gramme de soude caustique et 15 centimètres cubes d'eau. Il ne se dégage pas d'ammoniaque, mais le sel s'est dédoublé en un mélange d'hydrate et de chlorure roséo-irideux. On refroidit la liqueur à 0°, ce qui ne donne lieu à aucun dépôt, puis on ajoute un volume double d'acide bromhydrique de densité 1,5. Il se fait alors un précipité blanc microcristallin de bromure roséo-iridique, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec un peu d'acide bromhydrique très étendu. On dissout alors à froid le sel dans l'acide bromhydrique étendu, et on chauffe ; le roséobromure se change par déshydratation en purpuréobromure jaune cristallin.

2° On triture pendant une demi-heure $5^{gr},5$ de $IrCl^3.5AzH^3$ avec un peu d'eau et un excès d'hydrate d'argent (deux fois plus que la quantité équivalente) ; on recueille après filtration une liqueur jaune clair, très alcaline, qui renferme sans doute l'hydrate chloropurpuréo-iridique $IrCl(OH)^2.5AzH^3$. Cette base offre les propriétés des hydrates d'ammonium quaternaires ; elle se carbonate par exposition à l'air et chasse l'ammoniaque du sel ammoniac ; neutralisée par l'acide bromhydrique, elle donne le chlorobromure, qui se précipite. Mais si l'on fait bouillir pendant quatre heures et demie la solution d'hydrate chloré, elle se transforme en un mélange d'hydrate et de chlorure roséo-irideux ; par refroidissement il se dépose encore des cristaux de trichlorure purpuréo-irideux. Pour rendre la réaction complète, on chauffe encore quelque temps la liqueur avec un peu de carbonate de sodium, puis on refroidit à 0°. Il se dépose des cristaux qu'on retient sur un filtre, tandis que la liqueur filtrée est traitée par un excès d'acide bromhy-

drique, qui fournit un précipité blanc microcristallin de bromure roséo-irideux. La liqueur étant chauffée, ce sel se redissout d'abord, puis il ne tarde pas à se précipiter des cristaux jaunes bien formés de purpuréo-bromure.

En somme, ces préparations reposent sur ce fait que, chauffés avec des solutions alcalines, les sels chloropurpuréo-irideux subissent une transformation isomérique à l'état de composés roséo-irideux, dans lesquels l'échange des radicaux électro-négatifs se fait bien plus aisément que dans leurs isomères. L'alcali étant ensuite saturé par un acide et la liqueur chauffée, on revient à la série des purpuréo-sels.

Le tribromure se dissout à 12°,5 dans 352 parties d'eau ; sa densité est 3,246. Il cristallise en prismes orthorhombiques $a : b : c = 1,0254 : 1 : 1,6086$.

Azotite-bromure irideux pentammonié $IrBr(AzO^2)^2.5AzH^3$. — On ajoute au sel précédent une quantité calculée d'azotite d'argent ; gros prismes jaune clair, solubles à 18° dans 17,9 parties d'eau ; densité, 2,733.

Sulfate-bromure irideux pentammonié $IrBrSO^4.5AzH^3 + H^2O$. — On triture le bromonitrite précédent avec un excès d'acide sulfurique qui, à froid, déplace l'acide azoteux, mais non le brome. La solution brune est étendue d'eau ; il y a décoloration et dégagement de produits nitreux. Par refroidissement, il se dépose de fines aiguilles feutrées, sans doute de sulfate acide. On les redissout, on ajoute de l'alcool qui précipite le sulfate neutre, et on fait recristalliser. Lamelles jaunes, brillantes, inaltérables à froid dans le dessiccateur, mais perdant leur eau à 100°.

L'auteur fera connaître prochainement les roséo-sels. L. B.

Dimorphisme du nitrate de plomb; J. MOREL (*Bull. Soc. min.*, t. **13**, p. 337).— Lorsqu'on expose à une longue série d'alternatives de températures comprises entre 0 et 40° une solution d'azotate de plomb dans l'acide azotique fumant, au contact d'un excès de sel solide, on trouve que celui-ci est pour la plus grande partie cristallisé sous sa forme connue, l'octaèdre régulier. Mais une portion du sel affecte la forme de petites lamelles biréfringentes, qui sont des prismes clinorhombiques avec les faces $p\ m\ e^1$. On a $a : b : c = 0,7858 : 1 : 2,7185$; $\beta = 89°45'$. Le prisme $p\ m$ est très voisin d'un rhomboèdre de 106°, et aussi d'un prisme analogue avec le chlorate de potassium. L'auteur compare ce dimorphisme à celui qui a été signalé dans le chlorate de sodium.

L. B.

Sur un hydrate de chlorostannate de potassium; J. MOREL (*Bull. Soc. min.*, t. **13**, p. 339). — Si l'on fait cristalliser au-dessus de 25° une solution pas trop concentrée de chlorostannate de potassium, on obtient, au lieu des octaèdres réguliers signalés par tous les auteurs, de petits prismes orthorhombiques, portant les faces $m\,h^1\,a^1$, avec les paramètres $a:b:c=0,6843:1:0,7588$. Ces cristaux sont transparents et incolores, quand ils sont bien purs, inaltérables à l'air, même un peu humide. Chauffés à 110-120°, ils perdent 4 à 5 0/0 de leur poids, mais sans que leur transparence diminue notablement. L'analyse conduit à la formule $SnCl^6K^2 + H^2O$. L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Au sujet de l'atome d'azote asymétrique; F. KRAFT (*D. ch. G.*, t. **23**, p, 2780). — L'auteur a cherché à obtenir des composés de la forme $AzR^1R^2R^3$, présentant l'isomérie stéréochimique. Ses recherches ont porté sur l'*éthylbenzylamine* $Az\begin{cases}C^2H^5\\CH^2\text{-}C^6H^5\\H\end{cases}$, qu'il a d'abord préparée à l'état de pureté.

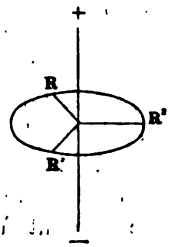
On chauffe pendant douze heures environ, à 110° en tube scellé, une solution aqueuse à 30 0/0 d'éthylamine, avec 1 molécule de chlorure de benzyle et un peu d'alcool. La liqueur obtenue est rendue alcaline et traitée par la vapeur d'eau, qui entraîne les bases formées; celles-ci sont distillées et fournissent : de l'éthylbenzylamine passant à 194°, et de l'éthyldibenzylamine passant à 306°.

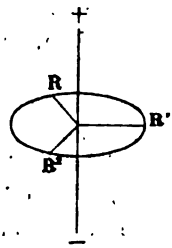
Les expériences faites en vue de dédoubler le tartrate d'éthylbenzylamine, d'α-phényléthylamine et de paratolylhydrazine n'ont pas abouti.

Enfin, l'auteur a essayé de réduire des oximes isomériques, en vue d'obtenir des bases différentes; mais les deux monoximes du benzyle ont fourni la même diphényloxéthylamine. V. A.

Sur la stéréochimie de l'azote; R. BEHREND (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 454). — L'azote peut être considéré comme possédant ses trois affinités fixées dans un plan, avec deux autres affinités dirigées dans l'axe perpendiculaire au plan; les deux extrémités de l'axe étant l'une positive et l'autre négative.

Pour les ammoniaques composées, deux configurations sont alors possibles.





Les composés ainsi constitués peuvent différer fort peu l'un de l'autre, mais leurs sels devront être très différents.

Une série de recherches dans ce sens faites par l'auteur n'a donné aucun résultat.

Les oximes isomériques du benzile peuvent être très bien formulés en employant cette notation; il suffit de se rappeler que l'atome d'oxygène est fortement négatif, et le reste phényle faiblement positif, on a ainsi :

L'α-benzilmonoxime..... $C^6H^5\text{-}C > \overset{+}{Az}\text{-}OH$ (—) ; $C^6H^5\text{-}C > O$

La γ-monoxime..... $C^6H^5\text{-}C > \overset{+}{Az}\text{-}OH$ (—) ; $O > C\text{-}C^6H^5$

L'α-dioxime..... $C^6H^5\text{-}C > \overset{-}{Az}\text{-}OH$ (+) ; $\overset{+}{HO\text{-}Az} < C\text{-}C^6H^5$ (—)

La β-dioxime..... $C^6H^5\text{-}C > \overset{+}{Az}\text{-}OH$ (—) ; $\overset{-}{OH\text{-}Az} < C\text{-}C^6H^5$ (+)

La γ-dioxime..... $C^6H^5\text{-}C < \overset{-}{Az}\text{-}OH$ (+) ; $C^6H^5\text{-}C > \overset{+}{HO\text{-}Az}$ (—)

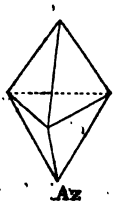
La stabilité très différente de ces oximes s'explique par les

attractions et les répulsions électriques des radicaux placés vis-à-vis. V. A.

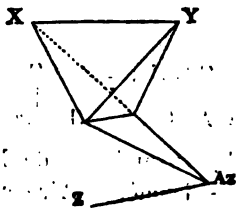
Sur la position géométrique des atomes dans les molécules contenant de l'azote; A. HANTZSCH et **A. WERNER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 11). — En supposant que dans l'ammoniaque et les autres amines substituées les trois valences de l'azote soient dans un même plan, il y a certaines combinaisons dans lesquelles il faut admettre forcément que ces valences sortent du plan ; ce sont : 1° les composés dans lesquels les trois valences de l'azote sont reliées aux trois valences d'un même atome de carbone, comme dans les cyanures R-C≡Az et 2° les combinaisons dans lesquelles l'azote trivalent joue le rôle d'un groupe méthine H-C≡ telles sont les combinaisons du type pyridine, thiazol, quinoléine, etc.

En effet, dans ces composés les affinités du carbone étant dirigées suivant les angles solides d'un tétraèdre, comme trois valences sont saturées par un atome d'azote, il est impossible de mettre ces valences dans un même plan même en admettant, d'après la théorie des tensions de M. Baeyer, qu'il y ait déplacement de la direction des valences du carbone.

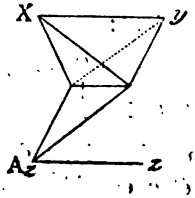
On doit donc admettre que dans certaines combinaisons les affinités de l'azote sont dirigées suivant les trois angles solides d'un tétraèdre irrégulier dont le quatrième angle est pris par l'atome d'azote. Les cyanures tels que H-C≡Az deviennent :



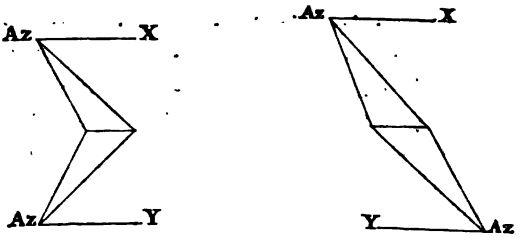
Si on applique à l'azote les lois relatives aux atomes de carbone asymétriques reliés entre eux par une double liaison, on obtient deux isomères stéréochimiques de la forme : $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>C=Az-Z$



et



de même les combinaisons X-Az=Az-Y existeront sous deux formes :



Il pourrait exister, en outre, des composés sans doubles liaisons dans lesquels les valences de l'azote ne seraient pas dans le même plan; tels que les ammoniaques composées $Az\begin{cases}R\\R^1\\R^2\end{cases}$ et les hydrazines $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>Az\text{-}Az<\begin{matrix}Z\\U\end{matrix}$, mais l'hypothèse contraire semble jusqu'ici plus conforme aux faits observés.

A l'aide des principes exposés ci-dessus, on peut alors expliquer d'une façon très simple les isoméries observées jusqu'ici dans les composés azotés :

1° *Monoximes du type* $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>C=Az\text{-}OH$. — Les deux benzaldoximes seraient formulées :

$$\begin{array}{c}C^6H^5\text{-}C\text{-}H\\ \|\\ Az\text{-}OH\end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c}H\text{-}C\text{-}C^6H^5\\ |\\ Az\text{-}OH\end{array}$$

les deux benzilmonoximes :

$$\begin{array}{c}C^6H^5\text{-}C\text{—}C\text{-}C^6H^5\\ \|\quad\ \|\\ O\quad Az\text{-}OH\end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c}C^6H^5\text{-}C\text{———}C\text{-}C^6H^5\\ \|\qquad\quad\ \|\\ O\quad OH\text{-}Az\end{array}$$

les deux éthers succiniques oximidés :

$$\begin{array}{c}C^2H^5O^2C\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5\\ \|\\ HO\text{-}Az\end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c}C^2H^5O^2C\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5\\ \|\\ Az\text{-}OH\end{array}$$

2° *Dioximes du type* $\begin{matrix}X\text{-}C=Az\text{-}OH\\ |\\ X\text{-}C=Az\text{-}OH\end{matrix}$. — Les trois dioximes du benzile seraient :

$$\gamma C^6H^5\text{-}C\text{————}C\text{-}C^6H^5;\quad \beta C^6H^5\text{-}C\text{—}C\text{-}C^6H^5;\quad \alpha C^6H^5\text{-}C\text{———}C\text{-}C^6H^5$$
$$\begin{array}{c}\|\qquad\quad\ \|\\ Az\text{-}OH\quad HO\text{-}Az\end{array}\qquad \begin{array}{c}\|\quad\ \|\\ HO\text{-}Az\quad Az\text{-}OH\end{array}\qquad \begin{array}{c}\|\qquad\ \|\\ HO\text{-}Az\quad HO\text{-}Az\end{array}$$

3° Les modifications des acides hydroxamiques de M. Lossen pourront être considérées comme des isomères stéréochimiques;

les formules $\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C\text{-}OH \\ \| \\ HO\text{-}Az \end{array}$ et $\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C\text{-}OH \\ \| \\ Az\text{-}OH \end{array}$ en rendraient compte. Mais la question n'est pas encore assez élucidée pour adopter définitivement ces formules.

4° Les composés azoïques devraient pouvoir exister sous deux formes; on n'a jusqu'ici constaté aucun cas d'isomérie dans cette classe; cependant, l'existence de deux azotoluènes trinitrés constatée par M. Janowsky ne peut bien être expliquée par que les formules stéréochimiques :

$$\begin{array}{l} Az\text{-}C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ AzO^2 \end{array} \\ \| \\ Az\text{-}C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ AzO^2 \end{array} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} AzO^2 > C^6H^3\text{-}Az \\ CH^3 \\ \| \\ Az\text{-}C^6H^3 < \begin{array}{l} CH^3 \\ AzO^2 \end{array} \end{array}$$

Dans les composés oxy-azoïques, comme le système $\begin{array}{l} X\text{-}Az \\ |>O \\ X'\text{-}Az \end{array}$ ne permet pas au radical X de tourner autour de l'axe des Az, l'existence constatée par le même savant de deux azoxytoluènes s'explique par les formules :

$$O < \begin{array}{l} Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \\ | \\ Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \\ O < | \\ CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}Az \end{array}$$

On peut, en certains cas, déterminer les places occupées dans l'espace par les différents groupes; examinons en ce sens les dioximes du benzile.

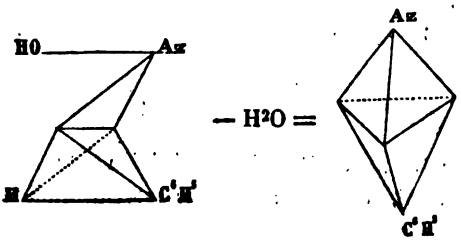
La dioxime γ, qui se transforme facilement en anhydride, aura les deux hydroxyles tournés l'un vers l'autre.

La dioxime β, qui est la plus stable, aura les hydroxyles éloignés l'un de l'autre.

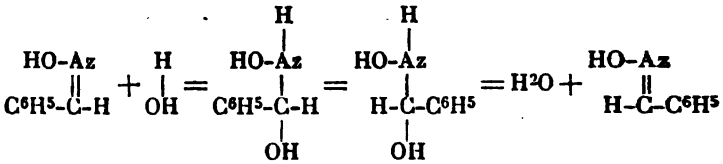
La dioxime α sera intermédiaire entre les isomères α et β.

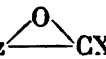
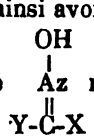
La γ monoxime du benzile, qui fournit avec l'hydroxylamine la dioxime γ, devra être considérée comme ayant un groupe hydroxyle tourné vers l'oxygène.

L'isobenzaldoxime a vraisemblablement l'hydroxyle tourné vers l'atome d'hydrogène ; c'est ainsi que s'expliquerait sa facile transformation en benzonitrile



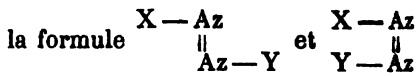
La transformation de la benzaldoxime en isobenzaldoxime s'expliquerait par fixation temporaire d'une molécule d'eau, sous l'influence des acides; le mouvement autour de l'axe serait ainsi rendu libre pour un instant.



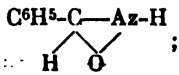
Parmi les composés azotés, il n'y a guère que les oximes qui jusqu'ici aient fourni des isomères géométriques. Les auteurs pensent que cela provient surtout de la tendance de ces composés au tautomérisme. En effet, les oximes tendent à réagir comme si le type OH-Az-CXY passait au type H-Az  CXY ; l'oxygène semble ainsi avoir de l'attraction pour les groupes XY et par suite le composé  ne pourra pas exister, mais l'oxhydrile sera attiré soit vers X soit vers Y et produira ainsi deux isomères.

V. A.

Remarques sur l'isomérie stéréochimique des composés azotés; A. HANTZSCH et **A. WERNER** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1243). — Les auteurs ont ici pour objet de défendre leur théorie contre les attaques dont elle a été l'objet de la part de M. V. Meyer, de la rectifier et de la développer sur quelques points.

Les composés répondant à la formule  et n'ont pas encore été trouvés. Les deux trinitro-azotoluènes de Janowsky et les deux azoxytoluènes ne semblent pas être, comme les auteurs l'avaient pensé, des isomères stéréochimiques.

Mais M. V. Meyer met en doute l'identité de structure des deux benzaldoximes ; d'après lui l'isobenzaldoxime serait



tout d'abord cette forme étant intermédiaire entre C^6H^5-CH=Az-OH et C^6H^5-CO-AzH^2, l'isobenzaldoxime devrait facilement se trans-

former en benzamide, ce qui n'a pas lieu. De plus, cette formule n'indique pas la tendance à la formation de benzonitrile, comme celle des auteurs. Si l'isobenzaldoxime donne des éthers azotés, cela prouve la tendance de cette oxime au tautomérisme, mais non pas que le groupe imide existe déjà tout formé dans la molécule.

La preuve en est donnée par Beckmann, qui indique que l'isobenzaldoxime fournit, en même temps que des éthers azotés, une huile qui souvent se forme en grande quantité, et qui semble être un éther-oxyde. MM. Auwers et Meyer eux-mêmes ont trouvé que chaque isomère stéréochimique de la benziloxime (à l'exception de la γ-dioxime) fournit deux éthers isomériques par structure.

La nouvelle formule de l'isoxime proposée par M. V. Meyer $C^6H^5\text{-}C\equiv Az<^{H}_{OH}$ suppose déjà un déplacement d'atomes peu probable en partant de l'oxime $C^6H^5\text{-}CH{=}AzOH$, et de plus ne s'accorde pas avec ce que nous savons déjà des produits d'addition des acides halogénés avec les nitriles $R\text{-}C\equiv Az<^{X}_{H}$ qui sont très instables et dont l'hydrate d'ammonium correspondant semble ne pas devoir exister.

Les auteurs se déclarent partisans de la théorie de Bischoff sur l'isomérie dynamique (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 620) et expliquent par là que certaines oximes n'ont pas donné d'isomères bien qu'elles soient asymétriques.

M. V. Meyer a fait (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 611) l'objection suivante : « dans les dérivés $^{R^1}_{R^2}{>}C{=}Az\text{-}OH$ le groupe hydroxyle doit, au moment de la formation de l'oxime, prendre la position favorisée, et dans ce cas la présence d'un isomère instable est inexplicable. » Oui, si la formation d'une oxime avait lieu directement par remplacement de l'oxygène, mais il est bien plus probable que la réaction est analogue à celle de l'ammoniaque sur les aldéhydes et les cétones.

Dans ce cas, la première phase de la réaction conduit au composé $^{R^1}_{R^2}{>}C<^{OH}_{AzHOH}$ et ce n'est que plus tard que l'oxime se forme par départ d'eau. Supposons que la position vis-à-vis de R^1 soit la position favorisée pour l'hydroxyle, comme la figure le montre ; après le départ d'eau nous obtenons une oxime $^{R^1}_{R^2}{>}C{=}Az\text{-}OH$

instable, qui tendra, sous l'action d'une force chimique faible, à donner l'isomère stable $\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!>\!=\!\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{Az}$. V. A.

Remarques sur l'isomérie stéréochimique dans les combinaisons azotées; A. HANTZSCH et A. WERNER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2764). — Les auteurs rappellent d'abord brièvement les principes développés par eux et par M. Goldschmidt relativement aux oximes :

1° Les oximes réagissent comme tautomères, c'est-à-dire qu'ils donnent deux séries d'éthers :

$$>C=Az-OR \quad \text{et} \quad >C\underset{\underset{\displaystyle O}{\diagup\diagdown}}{—}Az-R;$$

les premiers sont désignés sous le nom d'éthers-oxydes, les seconds sous le nom d'éthers azotés;

2° Certaines monoximes asymétriques peuvent exister sous deux formes :

$$\begin{matrix}X-C-Y\\ \|\\ Az-OH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}X-C-X\\ \|\\ HO-Az\end{matrix}$$

Chacun de ces corps donnant d'après (1) deux sortes d'éthers, il s'ensuit qu'une oxime $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C-Az-OH$ peut donner deux éthers-oxydes et deux éthers azotés, soit :

$$\begin{matrix}X-C-Y\\ \|\\ Az-OR\end{matrix} \qquad \begin{matrix}X-C-Y\\ \|\\ RO-Az\end{matrix} \qquad \begin{matrix}X-C-Y\\ |\!>\!O\\ Az-R\end{matrix} \qquad \begin{matrix}X-C-Y\\ |\!>\!O.\\ R-Az\end{matrix}$$

Dans leur théorie, MM. Auwers et V. Meyer donnent à l'hydroxylamine la formule $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!Az—\overset{\overset{\displaystyle H}{\diagdown}}{O}$ et aux oximes les formes :

$$\begin{matrix}H\diagdown O\\ |\\ a\diagdown Az\diagdown b\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H\diagdown O\\ |\\ b\diagdown Az\diagdown a\end{matrix}$$

Or, l'axe $\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{Az}$ permettant le libre mouvement de l'atome d'hydrogène, celui-ci devrait se fixer toujours dans la position favorisée, et toute isomérie serait rendue impossible.

Si, au lieu de déplacer l'hydrogène dans la direction de l'azote comme ils le font dans leurs formules, on exprime l'attraction du groupe hydroxyle tout entier vers les atomes d'hydrogène reliés à l'azote, on obtient pour l'hydroxylamine la formule $\begin{array}{ccc} & \text{Az} & \\ \text{H} & | & \text{H} \\ & \text{OH} & \end{array}$, formule qui entre dans l'hypothèse des auteurs.

Quant à la théorie de Behrend (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 456), elle rend mal compte des faits, puisque aucune des prévisions de l'auteur relatives aux sels d'ammoniums, ne s'est réalisée et qu'elle n'explique pas la tendance remarquable des isoaldoximes à la formation de nitriles.

Les auteurs terminent en faisant remarquer que leur théorie s'appuie exclusivement sur les principes déjà développés par M. Van't Hoff et Wislicenus. V. A.

Recherches sur la stéréochimie de l'azote; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2769). — L'auteur a surtout cherché à déterminer les conditions dans lesquelles les isoméries stéréochimiques se produisent.

Voici les résultats obtenus; la plupart sont d'ailleurs négatifs :

1° Il a été impossible d'obtenir des dérivés stéréo-isomériques de la forme $AzR_1R_2R_3$, soit, avec les dérivés de l'ammoniaque, de l'hydrazine ou de l'hydroxylamine;

2° Tous les essais faits en vue d'obtenir des isomères parmi les corps possédant le groupe $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ \| \\ \text{Az} \\ | \end{array}$ ont échoué. Voici quelques-uns de ces essais :

a. Dérivés de la forme $\begin{array}{c} \text{Az-COOR} \\ \| \\ \text{X-C-COOR} \end{array}$ et $\begin{array}{c} \text{Az-COOR} \\ \| \\ \text{X-C-Y} \end{array}$. — L'auteur espérait, en partant de l'uréthane, obtenir avec les aldéhydes ou les acétones des produits engendrés par la réaction :

$$\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R'} \end{matrix}\!>\!\text{CO} + \text{H}^2\text{AzCOOR} = \text{H}^2\text{O} + \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R'} \end{matrix}\!>\!\text{C=AzCOOR},$$

mais, il n'a jamais pu obtenir d'autres produits que ceux de la forme $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R'} \end{matrix}\!>\!\text{C=(AzHCOOR)}^2$.

b. On n'a pas pu obtenir d'isomères stéréochimiques parmi les dérivés de la forme $\begin{array}{c} \text{R-C-C}^6\text{H}^5 \\ \| \\ \text{Az-X} \end{array}$, tels que la benzylidène-aniline.

c. L'auteur a échoué également dans la préparation de produits d'addition de nitriles suivant la réaction :

$$Az{\equiv}C\text{-}X + Y\text{-}X = \underset{\underset{Y}{\downarrow}}{Az{=}C}\text{-}\underset{\underset{Z}{\downarrow}}{X};$$

3° *Recherche des conditions permettant l'isomérie stéréochimique des oximes.* — *a*. Les oximes fournissant des isomères stéréochimiques sont : les acétones asymétriques et les aldéhydes aromatiques à fonction simple, ainsi que leurs dérivés méta et para-substitués;

Les dicétones aromatiques du type benzile et l'acide phénylglyoxylique.

b. Les combinaisons fournissant une seule oxime sont : les aldéhydes grasses et les acétones qui contiennent un ou deux groupes gras reliés au carboxyle; les acétones et aldéhydes aromatiques orthosubstituées et les composés renfermant un groupe carbonyle dans un noyau.

c. Il est, enfin, certains corps qui contiennent le groupe CO et ne fournissent pas d'oxime.

Parmi ceux-ci on remarque un certain nombre d'acétones dont le carbonyle est dans un noyau, la benzopinacoline, la phénylmésitylcétone et vraisemblablement tous ses anologues biorthoalcoylés.

V. A.

Recherches sur l'aldéhyde méthylique ; W. ESCHWEILER et **G. GROSSMANN** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **258**, p. 95 à 110). — La méthylaldéhyde brute, telle qu'on l'obtient par le procédé de M. Tollens [oxydation de l'alcool méthylique par l'air, au contact du cuivre (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 2133)] ne renferme, outre l'aldéhyde, que des traces d'acide formique (0,04 à 0,07 0/0), de l'alcool méthylique et de l'eau. Elle distille entre 80 et 99°; les densités extrêmes sont 0,904 et 1,083; sa teneur en aldéhyde est de 17 0/0.

Par la distillation fractionnée, on accumule l'aldéhyde dans les dernières portions; en renouvelant les distillations on arrive à obtenir une solution à 21 0/0 d'aldéhyde tout à fait exempte d'alcool méthylique et distillant à 97-99°. On peut déshydrater en partie cette solution par le sulfate de cuivre anhydre ou l'acétate de sodium, ainsi que par distillation; mais cette concentration a une limite, déterminée par la séparation d'oxyméthylène. La solu-

tion la plus concentrée qu'on puisse obtenir renferme 52,3 0/0 de méthylaldéhyde.

M. Tollens distingue trois modifications de l'aldéhyde méthylique : 1° l'aldéhyde gazeuse ou en dissolution aqueuse; 2° la paraméthylaldéhyde soluble dans l'eau et s'en séparant par la concentration en masses floconneuses ; par la dilution de la solution, la paraldéhyde se convertit en aldéhyde ; par la dessiccation, en trioxyméthylène ; 3° le trioxyméthylène, corps cristallin, ne se dissolvant qu'à chaud dans l'eau en passant à l'état de méthylaldéhyde. D'après les auteurs, l'oxyméthylène se dissout déjà dans l'eau froide, mais à la longue et cela d'abord sans modification ; celle-ci ne se produit que plus tard et jusqu'à une certaine limite, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée et la solution plus concentrée ; c'est ce qu'ont établi les déterminations cryoscopiques qui en définitive confirment celles de M. Tollens (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3503).

MÉTHYLALDÉHYDE-SULFITES. — Le *sel de sodium*

$$CH^2O.SO^3NaH + H^2O,$$

se sépare en cristaux efflorescents, clinorhombiques, par l'addition d'alcool (éthylique) au mélange d'aldéhyde formique brute et de bisulfite à 30°Bé. — Le *sel de potassium* se sépare de même en tables anhydres clinorhombiques (déterminations cristallogr. de M. Buchrucker).

Traité par la pipéridine, le sel de sodium fournit une huile distillant à 234-234,5, la *méthylène-dipipéridine* $C^{11}H^{22}Az^2$; densité = 0,9132 à 24°.

Méthylène-dibenzamide ou *hipparaffine*. — Addition de benzonitrile au sel de sodium et action de SO^4H^2 sur le mélange. Cristallise dans l'alcool en cristaux fusibles à 220° et renfermant $C^{15}H^{14}Az^2O^2$. ED. W.

Action de l'hydrogène sulfuré sur les aldéhydes (IV); **E. BAUMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1869; voir *Bull.*, 3e série, t. **4**, p. 676). — En saturant à basse température d'hydrogène sulfuré une solution neutre d'aldéhyde méthylique, on obtient une liqueur incolore, qui, à température plus élevée, fournit un précipité abondant de mercaptans polycondensés déjà mentionnés dans les mémoires précédents. Cette précipitation est favorisée par de petites quantités d'acide chlorhydrique, et a lieu immédiatement si l'on agite la liqueur claire avec son volume d'acide chlorhydrique à 5 0/0.

Le précipité, lavé à l'eau puis traité par une solution alcoolique d'iode tant que celle-ci se décolore et épuisé à l'alcool bouillant, abandonne des cristaux incolores de formule $C^3H^6S^4$, et auxquels l'on doit attribuer la formule $S<\begin{matrix}CH^2.S\\CH^2\\CH^2.S\end{matrix}$ dérivée du mercaptan primitif $S<\begin{matrix}CH^2SH\\CH^2\\CH^2SH\end{matrix}$ qui d'ailleurs n'a pu être isolé.

Ce *disulfure de dithio-triméthylène* est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther, beaucoup plus dans la benzine et le chloroforme, fond à 83-84° et ne distille pas sans décomposition. Il ne précipite pas l'acétate de plomb, mais donne par le nitrate d'argent un précipité blanc assez stable. Chauffé avec de la lessive de soude, il perd du soufre en donnant un composé amorphe insoluble dans tous les dissolvants. L'acide nitrique l'oxyde avec énergie, en donnant de l'acide sulfurique; il en est de même du permanganate au moyen duquel on n'a pu obtenir de sulfone.

Si l'on épuise par l'éther le liquide obtenu à froid par l'action de l'hydrogène sulfuré à froid sur l'aldéhyde méthylique, avant sa précipitation, on obtient par évaporation une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Ce composé, dissous dans la potasse et traité par l'iodure de méthyle, fournit un mélange d'éthers sulfurés que l'on ne peut isoler par distillation, mais qui, oxydé par le permanganate de potassium en solution acide, se transforme en un mélange de sulfones faciles à séparer par cristallisation dans l'eau.

La première, peu soluble dans l'eau froide, répond à la formule $SO^2<\begin{matrix}CH^2.SO^2.CH^3\\CH^2.SO^2.CH^3\end{matrix}$ et fond à 184-185°. L'eau de brome la transforme en un dérivé tétrabromé $C^4H^6Br^4S^3O^6$ fusible à 190° en se décomposant et tout à fait insoluble dans l'eau. Cette trisulfone se dissout facilement dans les alcalis en donnant des sels incristallisables et se saponifie par l'ébullition avec la potasse. Sa formation montre l'existence dans le produit primitif du mercaptan $S<\begin{matrix}CH^2.SH\\CH^2.SH\end{matrix}$. En remplaçant, dans la préparation précédente, l'iodure de méthyle par le bromure d'éthyle, on obtient de même le dérivé éthylique $SO^2<\begin{matrix}CH^2SO^2C^2H^5\\CH^2SO^2C^2H^5\end{matrix}$ fusible à 149° et doué des mêmes propriétés que son homologue inférieur.

Des eaux-mères de la trisulfone précédente on peut extraire un second composé en les évaporant à sec après neutralisation et épuisant le résidu à l'alcool. La portion soluble, recristallisée dans

une petite quantité d'eau, fond à 141° et constitue la *méthylène-diméthylsulfone* $CH^2<^{SO^2-CH^3}_{SO^2-CH^3}$ déjà obtenue par Baumann et Kast en oxydant le produit de l'action du méthylmercaptan sur le chlorure de méthylène. Son dérivé dibromé fond à 234°.

Si on a effectué la préparation primitive avec le bromure d'éthyle, on isole de même des eaux-mères la *méthylène-diéthylsulfone* $CH^2.(SO^2C^2H^5)^2$, fusible à 103° et dont le dérivé dibromé fond à 132°. O. S. P.

Sur les dérivés de la diéthylsulfo-urée; G. NOAH (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 2195). — La diéthylsulfo-urée réagit vivement à froid sur l'iodure de méthyle en donnant un produit d'addition cristallisé de formule $CS(AzHC^2H^5)^2.CH^3I$. Ce composé, par l'action de la lessive de soude, fournit la diéthylméthylsulfo-urée, base soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, dont le picrate fond à 116°.

Chauffée à 100° pendant plusieurs heures avec une solution alcoolique d'ammoniaque, cette base se dédouble en *diéthylguanidine* et *méthylmercaptan* d'après l'équation

$$C^2H^5Az=C<^{SCH^3}_{AzHC^2H^5}+AzH^3=AzH:C<^{AzHC^2H^5}_{AzHC^2H^5}+CH^3SH.$$

D'après cette réaction on doit conclure pour la diéthylméthyl sulfo-urée la formule précédente au lieu de celle d'une véritable sulfo-urée. La diéthylguanidine ainsi obtenue donne un picrate, qui cristallise dans l'eau en longues aiguilles fusibles à 141°.

Les autres iodures, d'éthyle, de propyle, d'amyle, d'allyle et le chlorure de benzyle réagissent d'une façon analogue.

Avec le bromure d'éthylène la diéthylsulfo-urée, fournit des produits de condensation différents selon la température à laquelle se passe la réaction. A la température de l'ébullition elle a lieu entre une molécule de diéthylsulfo-urée et une de bromure d'éthylène, et en décomposant par la soude le produit d'addition, on obtient la diéthyléthylène-sulfo-urée $Az(C^2H^5)=C<^{S.CH^2}_{Az(C^2H^5).CH^2}>$ base liquide, volatile avec la vapeur et qui bout à 224° ($H=748^{mm}$). Si l'on opère au contraire la réaction au bain-marie, elle se passe entre 2 molécules de diéthylsulfo-urée et 1 molécule de bromure d'éthylène et fournit le composé $AzHC^2H^5.C<^{AzC^2H^5C^2H^5Az}_{S-C^2H^4-S}>AzHC^2H^5$ que l'ébullition avec de la potasse décompose en donnant de l'éthylène-mercaptan.

Le bromure de triméthylène donne de même à l'ébullition la diéthyltriméthylènesulfo-urée et au bain-marie le composé correspondant au précédent qui résulte de l'action de 2 molécules de diéthylsulfo-urée sur 1 molécule de bromure de triméthylène.

O. S. P.

Sur la formation d'urée au moyen des albuminoïdes; E. DRECHSEL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3096). — L'auteur fait l'historique de la question et rappelle que M. Béchamp, en oxydant l'albumine par le permanganate, a obtenu de l'urée, et que Lossen a obtenu de petites quantités de guanidine.

En décomposant la caséine par le procédé de MM. Hlasiwetz et Habermann, c'est-à-dire avec l'acide chlorhydrique concentré et le protochlorure d'étain, on obtient, en dehors des produits déjà trouvés par ces deux savants, un mélange de bases, dont l'une peut être isolée sous forme d'un nitrate double argentique. Ce sel cristallise en aiguilles brillantes, qui se colorent en rouge à la lumière; elles sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther.

Le sel correspond à :

$$C^6H^{13}Az^3O^2HOAzO^2 + AgAzO^3.$$

En supposant une molécule d'eau de cristallisation, la formule de la base de sel serait $C^6H^{11}Az^3O$.

L'auteur lui donne le nom de *lysatinine*.

La base $C^6H^{13}Az^3O^2$ serait la *lysatine*, et ces deux corps seraient homologues de la créatinine et de la créatine. Partant de cette hypothèse, l'auteur a fait réagir l'eau de baryte sur la base. On dissout le sel double d'argent et de lysatine dans l'eau, et l'on précipite l'argent au moyen du chlorure de baryum; on fait bouillir le liquide filtré avec de l'eau de baryte pendant environ vingt-cinq minutes, on évapore à consistance sirupeuse, on neutralise par l'acide sulfurique dilué, puis le tout est repris par l'alcool absolu; on évapore la liqueur alcoolique; le résidu, traité par l'acide nitrique pur à 0°, donne un précipité cristallin de nitrate d'urée. Ce produit ayant été obtenu par une série ce réactions dans lesquelles on ne peut supposer qu'il y ait eu oxydation, peut donc être considéré comme obtenu par décomposition de l'albuminoïde par hydratation. La quantité d'urée obtenue était d'environ un tiers de la quantité calculée.

L'auteur en conclut que, dans l'organisme, les albuminoïdes donnent la lysatine comme produit intermédiaire, puis ensuite

l'urée. En prenant pour base les expériences de M. Schützenberger sur la décomposition des albuminoïdes par la baryte, l'auteur calcule que un neuvième de l'urée est formé d'après cette voie.

Le reste donne des acides amidés, et principalement de la leucine, qui s'oxyde en donnant de l'acide carbamique, puis l'urée.

V. A.

Sur l'acide succinamique; R. SERDA et **J. WIEDEMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3284). — *Préparation de l'acide succinamique.* — 1° On chauffe au bain-marie une solution saturée à froid de succinimide, et on y ajoute par petites portions une solution titrée d'une demi-molécule d'hydrate de baryte; on précipite la baryte par une solution d'acide sulfurique; on évapore à sec, et le résidu est alors épuisé par l'acétone bouillante.

L'acide succinamique cristallise dans ce dissolvant en aiguilles blanches, fusibles à 156-157°.

2° L'acide nitrosoglutarique, chauffé au-dessus de son point de fusion (à 152°), se décompose avec dégagement d'acide carbonique et de vapeurs blanches; il est bon d'effectuer cette décomposition sur des portions d'environ 0gr,5 et dans un bain d'acide sulfurique. Le résidu brun cristallin est dissous dans un peu d'eau tiède, où il cristallise en aiguilles, fondant à 156°.

La décomposition s'est effectuée d'après la formule :

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C\text{-}AzOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}COOH \end{array} = CO^2 + \begin{array}{l} COAzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}COOH \end{array}$$

V. A.

Dérivés chlorés du chloroformiate d'éthyle; H. MÜLLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **258**, p. 50 à 66). — Ce sujet a déjà fait l'objet de recherches de la part de Malaguti, de Cloëz, de M. Nemirowski (*Bull.*, t. **45**, p. 553) et tout récemment, M. Hentschel a étudié les dérivés chlorés du chloroformiate de méthyle. L'auteur a fait passer un courant de chlore sec, au soleil, à travers du chloroformiate d'éthyle maintenu en ébullition, fractionnant les produits et chlorurant de nouveau les portions inférieures. Finalement il a isolé divers produits distillant à 118-119°, à 153,5-154°,5, à 159-160°, à 169-170°, à 176-177° et à 184-185°. C'étaient tous des liquides corrosifs, à vapeurs très irritantes. Leur densité de vapeur a été déterminée par la méthode V. Meyer et leur constitu-

tion établie par leur dédoublement, sous l'influence de Al^2Cl^6, en CO^2 et éthanes chlorés.

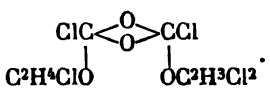
Chloroformiate d'éthyle α-chloré $COCl.OCHCl.CH^3$. — Bout à 118-119°; densité 1,325 à 15° se dédouble en CO^2 et chlorure d'éthylidène CH^3CHCl^2, bouillant à 57-58°. L'eau chaude le dédouble en CO^2, 2HCl et aldéhyde. Traité par l'alcool bouillant, il fournit une huile distillant à 158-160°, d'une odeur agréable, de 1,136 de densité : c'est le *carbonate monochloréthylique* $CO<^{OC^2H^5}_{OCHCl.CH^3}$.

En continuant l'ébullition avec l'alcool, on le dédouble en aldéhyde, HCl, C^2H^5Cl et carbonate d'éthyle.

La seconde portion (153,5 à 154°,5) a pour composition

$$C^6H^7Cl^5O^4,$$

mais sa densité de vapeur correspond à la moitié de cette molécule. Le produit paraît être une combinaison moléculaire de chloroformiates α-chloréthylique et dichloréthylique



Néanmoins on n'observe aucun dédoublement par l'ébullition et on n'arrive pas à obtenir le même produit par l'union directe des deux éthers. Traité par Al^2Cl^6, le produit se dédouble en CO^2, chlorure d'éthylidène et chlorure d'éthylènemonochloré.

Chloroformiate d'éthyle dichloré. — C'est la portion passant de 158-159°; D = 1,510 à 15°. Se dédouble par Al^2Cl^6 en CO^2 et $CHCl^2.CH^2Cl$, bouillant à 113-114°. L'alcool bouillant le convertit en carbonate d'éthyle et d'éthyle bichloré $CO<^{OC^2H^5}_{OCHCl.CH^2Cl}$ distillant à 195-196 .

Chloroformiate d'éthyle trichoré $ClCO.OC^2H^2Cl^3$. — Distille à 169-170°; D = 1,584 à 15°. Dédoublé par Al^2Cl^6 en *tétrachloréthane* distillant à 134-136°, par conséquent $CCl^3.CH^2Cl$. Il s'était produit en outre une huile distillant à 85-90°, qui est sans doute l'éthylène trichloré $CCl^2.CHCl$.

La portion passant à 176-177° est la plus abondante; elle constitue le *chloroformiate tétrachloré* $ClCO.OC^2HCl^4$; densité = 1,660. Il est dédoublé par Al^2Cl^6 en CO^2,HCl et *perchloréthylène* $CCl^2.CCl^2$ distillant à 120°.

Chloroformiate d'éthyle perchloré. — Il constitue avec le *per-*

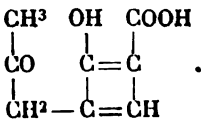
chloréthane la portion passant à 185° ; le perchloréthane lui-même résulte de sa distillation et peut en être séparé par cristallisation.

Le chloroformiate perchloré distille à 140° sous une pression de 110 millimètres ; D = 1,702 à 15°. La distillation sous la pression ordinaire donne, outre le perchloréthane, de *l'oxychlorure de carbone* et du *chlorure de trichloracétyle* $CCl^3.COCl$. Le chlorure d'aluminium le dédouble en CO^2 et C^2Cl^6. Il en est de même de l'eau bouillante qui fournit en outre un peu d'acide trichloracétique.

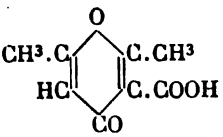
Traité par l'ammoniaque aqueuse, il donne $CO^3(AzH^4)^2$ et C^2Cl^6 en petite quantité, mais surtout des dérivés trichloracétiques, la trichloracétamide et le chloroforme. L'action de l'alcool fournit de l'éther trichloracétique et du chloroformiate d'éthyle, accompagné de carbonate d'éthyle. Mais tous ces produits résultent de la décomposition d'un produit intermédiaire, précipitable par l'eau à l'état d'une huile distillant à 218-222°, que l'auteur présume être le carbonate d'éthyle et d'éthyle perchloré $CO<^{OC^2H^5}_{OC^2Cl^5}$.

ED. W.

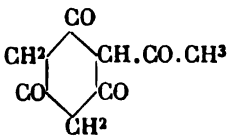
Sur l'acide déhydracétique ; Fr. FEIST (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 253 à 297). — Oppenheim et Precht avaient assigné à cet acide la structure



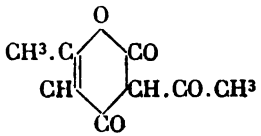
M. Haitinger, s'appuyant entre autres raisons sur la facilité avec laquelle cet acide fournit des dérivés pyridiques, le représenta (*Bull.*, t. **45**, p. 396) par



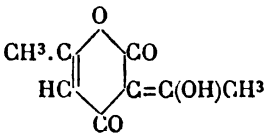
Enfin, en raison du peu d'énergie de cet acide, M. Ostwald proposa la formule



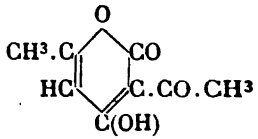
La discussion de ces diverses formules conduit l'auteur à montrer qu'aucune ne convient à l'acide déhydracétique. Ses recherches établissent que cet acide est une lactone, avec la formule



ou une formule tautomère

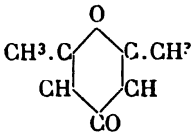


ou

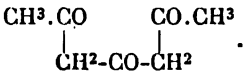


Ces formules rendent compte des modes de formation, de l'action des alcalis et de l'ammoniaque. La substitution d'un atome d'hydrogène par un métal est soumise aux mêmes conditions que dans l'éther acétylacétique. Le fait qu'un composé renfermant trois carbonyles ne réagit que sur 1 molécule de phénylhydrazine n'est pas sans analogie ; l'action du réactif ne porte que sur le carbonyle de la chaîne latérale.

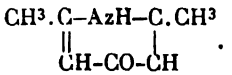
Dans certaines circonstances, par l'action des acides, surtout de l'acide iodhydrique à chaud, sur l'acide déhydracétique, celui-ci perd CO^2 et est converti en *diméthylpyrone* (1)



qui par fixation d'eau peut fournir la *diacétylacétone*



L'ammoniaque transforme cette dernière en αα-lutidone



(1) M. Ch. Combes a obtenu antérieurement ce composé par l'action du chlorure de zinc sur le chlorure d'acétyle.

La même diméthylpyrone peut être obtenue par la saponification de l'éther diméthylpyrone-dicarbonique de MM. Conrad et Guthzeit (*Bull.*, t. **48**, p. 154).

L'auteur fait connaître dans son mémoire un isomère de l'acide déhydracétique, produit par l'action de SO^4H^2 sur le chlorure déhydracétique; cet isomère est l'acide diméthylpyrone-β-carbonique, acide beaucoup plus énergique que l'acide déhydracétique, dont la constitution comme *α-méthyle-β-acétopyronone* est rendue ainsi plus probable.

2.6-*Diméthylpyrone* $\begin{array}{c} CH^3.C-O-C.CH^3 \\ \| \qquad\quad \| \\ CH-CO-CH \end{array}$. — On chauffe l'acide déhydracétique à 150-200° en tubes scellés, pendant trente-six heures avec dix fois son poids d'acide iodhydrique de 1,5 de densité (cet acide n'agit pas comme réducteur et peut être remplacé, mais peu avantageusement, par SO^4H^2).

Après avoir éliminé l'iode par le bisulfite de sodium, la diméthylpyrone, très soluble dans l'eau, reste dissoute; on ne peut l'enlever par l'éther qu'après l'addition de potasse solide. L'extrait éthéré l'abandonne en cristaux incolores, fusibles à 132°. Elle se sublime déjà vers 80° en aiguilles blanches; elle bout à 248-249° (pression de 713^m). Les alcalis concentrés la séparent de sa solution aqueuse. Elle ne réagit pas sur la phénylhydrazine, ne donne pas de coloration avec Fe^2Cl^6 et réduit à chaud la liqueur de Fehling.

Diacétylacétone. — En faisant bouillir la diméthylpyrone avec de la baryte concentrée, on obtient un sel jaune insoluble dans l'eau, qui a pour composition $C^7H^8O^3Ba + 4H^2O$; il est anhydre si on filtre bouillant et qu'on le lave à l'eau bouillante. La constitution de ce sel $\begin{array}{c} CH^3.C-OBaO-C.CH^3 \\ \| \qquad\quad \| \\ CH-CO-CH \end{array}$ est analogue à celle des xanthosels de l'acide chélidonique.

Ce sel étant traité à froid par HCl, cède à l'éther une combinaison cristallisable en lamelles *incolores*, fusibles à 49° et dont la composition correspond à l'hydrate $\begin{array}{c} CH^3.COH \quad HOC.CH^3 \\ \| \qquad\quad \| \\ CH-CO-CH \end{array}$, mais la présence de plus d'un groupe CO dans ce composé montre qu'il y a migration de l'hydrogène pour donner le composé plus stable triacétonique, la diacétylacétone $\begin{array}{c} CH^3.CO \qquad CO.CH^3 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2.CO.CH^2 \end{array}$. Néanmoins son dédoublement en eau et diméthylpyrone s'effectue de nouveau, lentement à froid, rapidement à chaud.

On obtient le sel cuivrique $C^7H^8O^3Cu$ sous forme d'un précipité cristallin vert lorsqu'on ajoute de l'acétate de cuivre à la solution acétique de la diacétylacétone.

La diacétylacétone fournit avec la phénylhydrazine une *dihydrazone* $\begin{array}{c} CH^3.C:Az^2HC^6H^5 \quad C^6H^5Az^2H:C.CH^3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH^2 \text{———} CO \text{———} CH^2 \end{array}$ qui cristallise dans l'éther en prismes d'un jaune d'or, se décomposant tumultueusement à 142°.

αα'-Lutidone $\begin{array}{c} CH^3.C\text{-}AzH\text{-}C.CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH\text{-}CO\text{-}CH \end{array}$. — Elle ne se forme pas directement par la diméthylpyrone, mais bien en quantité théorique par l'action de l'ammoniaque au bain-marie sur la diacétylacétone. Elle est identique avec l'oxylutidine décrite par M. Haitinger (*Bull.*, t. **45**, p. 396).

Sur le chlorure déhydracétique $C^8H^6O^2Cl^2$. — Ce chlorure décrit par Oppenheim et Precht (*Bull.*, t. **27**, p. 299), donne avec la phénylhydrazine une combinaison hydrazinique exempte de chlore et résultant de la substitution de $=Az^2H.C^6H^5$ à Cl^2. La combinaison $C^8H^6O^2.Az^2HC^6H^5$ est insoluble dans l'eau, dans la soude et dans l'acide azotique. Elle cristallise dans l'éther et fond à 203°. La fixation de l'eau sur le chlorure ne régénère pas l'acide déhydracétique, mais fournit son isomère l'*acide diméthylpyrone-carbonique*. Le chlorure se dissout sans altération à froid dans SO^4H^2 d'où l'eau le reprécipite ; mais à 74° il se dégage HCl et après que ce dégagement a cessé, ni l'eau, ni la soude ne précipitent la solution. Le produit formé est enlevé par l'éther, d'où il se dépose en cristaux incolores, fusibles à 98,5-99°. L'acide diméthylpyrone-carbonique $C^8H^8O^4$ ainsi formé est soluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme, l'alcool chaud. Il a une réaction acide et décompose les carbonates. La distillation le dédouble nettement en CO^2 et diméthylpyrone ; l'eau bouillante exerce la même action.

Lorsqu'on ajoute 2 molécules de phénylhydrazine libre à l'acide solide, on obtient trois composés, l'un est le sel de phénylhydrazine, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau ; des deux autres, solubles dans l'éther, l'un est jaune, fusible à 142° et constitue la dihydrazone de la diacétylacétone ; l'autre est blanc, peu soluble dans l'éther, insoluble dans la soude, non explosif, fusible à 140-142° après ramollissement à 130°. Il répond sensiblement à la formule $C^7H^8(Az^2H.C^6H^5)^2$.

Nous croyons utile de donner ici, au moins en abrégé, le tableau dressé par l'auteur des propriétés comparées des 3 isomères : acide

déhydracétique, acide αα-diméthylpyrone-carbonique et isodéhydracétique (ce dernier a été décrit par Hantzsch, *Bull.*, **42**, p. 502).

	ACIDE DÉHYDRACÉTIQUE	ACIDE αα-DIMÉTHYLPYRONE-CARBONIQUE	ACIDE ISODÉHYDRACÉTIQUE
Constitution	$CH^3.C-O-CO$ ‖ ‖ $CH-CO-CH.CO.CH^3$	$CH^3.C-O-C.CH^3$ ‖ ‖ $CH-CO-C.COOH$	$CH^3.C-O-CO$ ‖ | $CH-C(CH^3)=C.COOH$
Fusion	108,5-109°.	98°,5.	155°.
Conductibilité électrique	0,00053.	0,0385.	0,523.
Action de la chaleur	Distille sans décomposition.	Se dédouble en CO^2 et diméthylpyrone.	Sublimable. Se dédouble à 200-245° en CO^2 et anhydride oxymésitènecarbonique.
Action de la baryte	Dédoublement en CO^2, acétone et acide acétique.		Dédoublement en CO^2, oxyde de mésityle et acide oxymésitènecarbonique.
Acides concentrés	Dédoublement difficile en CO^2 + diméthylpyrone.	Dédoublement facile en CO^2 + diméthylpyrone.	CO^2 + lactone $C^7H^{10}O^2$.
Ammoniaque	Pas de sel. Combinaison lutidique.	Sel soluble, puis combinaison lutidique.	Sel fusible à 190°.
Sel de sodium	Longues aiguilles avec $3H^2O$.	Lamelles nacrées avec $1H^2O$.	Anhydre, très soluble.
Réactions du sel de Na. — $CaCl^2$	Précipité cristallin à l'ébullition.	Pas de précipité.	»
Réactions du sel de Na. — $BaCl^2$	Sel de $Ba+2H^2O$ en tables peu solubles.	Léger trouble.	Sel avec $2,5-3H^2O$.
Réactions du sel de Na. — AzO^3Ag	Aiguilles solubles, stables.	Sel double $C^8H^7O^4Ag+AzO^3Ag$, soluble à chaud.	Aiguilles instables d'un sel acide.
Réactions du sel de Na. — SO^4Cu	Précipité bleu verdâtre, violet à chaud.	Précipité vert d'herbe insoluble à chaud.	Précipité vert clair peu soluble.
Réactions du sel de Na. — $HgCl^2$	Précipité volumineux, insoluble à chaud.	Précipité opalescent, soluble à chaud.	»

ED. W.

Sur les acides phénylmaliques ; Hans ALEXANDER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **258**, p. 67 à 86). — Ce travail a été entrepris dans le but d'étudier les acides phénylmaléique et phénylfumarique. M. Barisch a annoncé la formation de ce dernier acide par saponification du nitrile β-bromocinnamique ; mais ce fait n'est pas suffisamment démontré (*Bull.* t. **35**, p. 116).

Il doit exister deux acides phénylmaliques isomères :

$$\begin{array}{c} C^6H^5.CH.CO^2H \\ | \\ HO.CH.CO^2H \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} C^6H^5C(OH).CO^2H \\ | \\ CH^2.CO^2H \end{array}$$

Le point de départ, pour l'obtention de ces acides, a été l'acide

phénylsuccinique préparé d'après le procédé de M. Spiegel; réaction entre l'éther phénylbromacétique et le sodium-malonate d'éthyle (*Bull.* t. **37**, p. 226). L'éther phénylbromacétique n'a pas pu être obtenu par l'action de HBr sur l'éther phényloxacétique (1); mais en transformant l'acide phényloxacétique en acide phénylbromacétique, par l'action de HBr, et étherification ultérieure. L'éther phénylbromacétique est une huile incolore distillant à 143° dans le vide et exercant sur la peau une action vésicante énergique. Son action sur le sodium-malonate d'éthyle commence déjà à froid, en solution alcoolique; en ajoutant de l'eau au produit, il s'en sépare une huile fluorescente distillant à 202° dans le vide (12^{mm}) et se concrétant dans le récipient. Ce corps, qui cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles incolores, fusibles à 45-46°, est l'*éther phénylcarboxysuccinique* $\begin{array}{l} C^6H^5CH\text{-}CH(CO^2C^2H^5)^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array}$. Saponifié *à froid* par la potasse, il donne le sel potassique de l'*acide phénylcarboxysuccinique* $C^6H^5CH(CO^2H).CH(CO^2H)^2$. Cet acide est soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide et cristallise en petites tables fusibles à 171° (non à 191°), en se décomposant. Le *sel d'argent* $C^{11}H^7Ag^3O^6$ est une poudre cristalline. Les sels alcalins sont très peu solubles ; le sel de baryum l'est peu ; le *sel de calcium* $(C^{11}H^7O^6)^2Ca^3 + 10H^2O$ est un précipité grenu, dense perdant la moitié de son eau dans le vide.

Maintenu en fusion, l'acide libre perd CO^2 et se convertit en acide *phénylsuccinique* fusible à 167° et se transformant à une température plus élevée, ou par l'action du chlorure d'acétyle, en *anhydride*. Celui-ci cristallise dans l'éther en aiguilles incolores, qui fondent à 53-54°.

L'acide phénylsuccinique a été traité par le brome en présence de PBr^3 ; en chauffant au bain-marie pour chasser l'excès de brome, il se sublime dans le col de la cornue des aiguilles incolores, insolubles dans l'eau froide, fusibles à 119°, qui constituent l'*anhydride phénylmaléique* $\begin{array}{l} C^6H^5.C.CO \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad CH.CO \end{array}\!\!>O$. Le produit liquide qui reste abandonne encore une portion de cet anhydride, lorsqu'on le verse dans l'eau chaude. En épuisant la solution par l'éther et évaporant la liqueur éthérée, il reste une masse cristalline, dont une portion est soluble dans le chloroforme: c'est encore le même

(1) Cet éther bout à 256-257° et cristallise en aiguilles fusibles à 26-27° et non à 75° comme l'ont indiqué MM. Naquet et Louguinine.

anhydride; une autre portion est insoluble et c'est de l'*acide phénylmalique* presque pur.

L'anhydride phénylmaléique se dissout à la longue dans l'eau froide et la solution renferme alors l'*acide phénylmaléique*

$$\begin{array}{l} C^6H^5.C.CO^2H \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; CH.CO^2H \end{array},$$

qui peut être enlevé par l'éther et qui cristallise en prismes assez solubles dans l'eau froide; à 100°, il se dédouble en eau et anhydride.

L'*acide phénylmalique* ou *phényloxysuccinique*, entièrement privé d'anhydride phénylmaléique par le chloroforme, fond à 187-188°; il est soluble dans l'eau et encore mieux dans l'éther; il est un peu soluble dans le chloroforme bouillant, qui l'abandonne en petits prismes. La constitution de cet acide ne ressort pas directement de son mode de formation, mais, d'après la synthèse de son isomère, il constitue l'*acide α-phényle-α-oxysuccinique*

$$\begin{array}{l} C^6H^5.C.(OH).CO^2H \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH^2.CO^2H \end{array}$$

Pour arriver au deuxième acide phénylmalique, l'auteur est parti de l'éther phénylformylacétique décrit par M. W. Wislicenus (*Bull.*, **49**, p. 995). Il a converti cet aldéhyde-acide en nitrile $\begin{array}{l} C^6H^5.C.COOC^2H^5 \\ \quad\quad\;\; | \\ CH(OH).CAz \end{array}$ qu'il a ensuite saponifié par HCl. Il a obtenu ainsi l'*α-phényle-β-oxysuccinate monéthylique*

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH.COOC^2H^5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH(OH).CO^2H \end{array},$$

et l'acide libre lui-même; l'éther acide est une huile soluble dans le chloroforme, l'acide libre y est insoluble. Il est cristallisé, se ramollit à 150° et fond à 160°. Il est très soluble dans l'eau (37,35 parties dans 100 parties d'eau à 15°; la solubilité de l'autre acide phénylmalique est de 1,57 p.).

Action de la chaleur sur les acides phénylmaliques. — L'oxyacide α, chauffé à son point de fusion, perd peu à peu de l'eau, ainsi qu'un peu de CO^2; il se sublime en outre des aiguilles incolores, fusibles à 105-106°, sans doute de l'*acide atropique*

$$C^6H^5.C\begin{array}{l}\diagup CO^2H \\ \diagdown CH^2\end{array}.$$

La majeure partie est convertie en une résine, de laquelle on peut retirer un acide fusible à 161°; c'est le point de fusion indiqué par M. Barisch pour l'*acide phénylfumarique*. Quant à l'oxyacide β, il se dédouble nettement à 160° en eau et anhydride phénylmaléique fusible à 119-119°,5. ED. W.

Sur les anhydrides des acides diphénylsuccinique; H. TILLMANNS (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **258**, p. 87-94). — On connaît deux acides diphénylsuccinique ou dibenzyle-dicarboniques, décrits par M. Franchimont et par M. Reimer (*Bull.*, t. **19**, p. 105 et t. **37**, p. 158); les recherches de l'auteur ont eu pour but d'éclaircir quelques points douteux relatifs à leurs anhydrides. Ces anhydrides ont été obtenus par l'action du chlorure d'acétyle sur les acides. Ils constituent l'un et l'autre de petites tables limpides, fusibles à 111-112°. Ils ne sont pourtant pas identiques, car, traités par les alcalis, ils régénèrent les acides correspondants, l'un l'acide α fusible à 183°, soluble dans l'eau; l'autre, l'acide β insoluble et fusible à 229°.

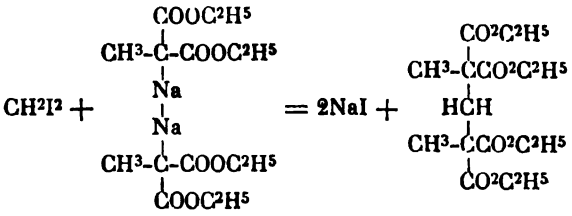
Chauffé, l'acide α diphénylsuccinique fond à 183°, perd de l'eau, se solidifie, puis fond de nouveau à 220-222°. Si l'on maintient quelque temps cette température, on obtient l'anhydride α pur, cristallisable dans le chloroforme et fusible à 110-112°. Si l'on traite par le chloroforme le produit solidifié au delà de 183°, on dissout l'anhydride formé et on laisse un acide cristallisable dans l'alcool bouillant et fusible à 229°; c'est-à-dire qu'une partie de l'acide α s'est converti en acide β.

L'acide β, fusible à 229°, se convertit, lorsqu'on le maintient à 230°, intégralement en anhydride α; le produit fournit en effet l'acide α fusible à 183° lorsqu'on le traite par un alcali.

D'expériences quantitatives sur la transformation de l'acide α il résulte que déjà au-dessous de 219° l'acide β, formé aux dépens de l'acide α, se convertit en anhydride, et cela d'autant plus vite que la température est plus élevée. ED. W.

Sur l'acide triméthylsuccinique et l'acide diméthylglutarique; C.-A. BISCHOFF (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1464). — En comparant certains acides succiniques trisubstitués avec les acides glutariques bisubstitués, l'auteur est arrivé à conclure que son acide triméthylsuccinique pouvait bien n'être que de l'acide diméthylglutarique. Il l'a comparé avec l'acide découvert par Zelinsky, et aussi avec un échantillon qu'il a pré-

paré par une nouvelle méthode : on fait réagir l'éther méthylmalonique sodé (2 molécules) sur l'iodure de méthylène

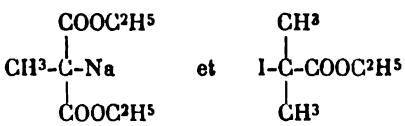


l'éther formé est distillé dans le vide et saponifié. L'acide cristallin obtenu est ensuite décomposé par la chaleur, qui lui fait perdre $2CO^2$, et donne l'acide diméthylglutarique. Celui-ci fond alors comme celui de Zelinsky à 101°, après avoir été cristallisé dans l'acide chlorhydrique.

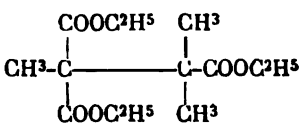
La détermination de la conductibilité électrique des acides comparés a démontré leur complète identité; on a trouvé pour l'acide triméthylsuccinique, obtenu avec l'éther méthylmalonique et l'éther bromisobutyrique $\mu = 351$, $K = 0,0054$, et avec l'acide glutarique diméthylé symétrique, $K = 0,0053$ et $0,0055$; toutes les autres propriétés physiques ont été trouvées les mêmes.

Il est probable que les acides désignés sous les noms de propyldiméthylsucciniques et éthyldiméthylsucciniques doivent être considérés comme des acides glutariques possédant chacun un isomère stéréochimique.

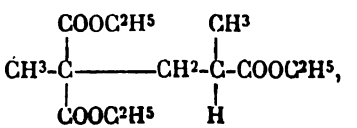
Dans ce cas, le principe de l'action dynamique des radicaux serait applicable à la formation même de ces corps; en effet : si les composés



ne donnent pas, comme on devrait s'y attendre, e corps



mais bien



est forcé d'admettre que ce dernier corps laisse aux radicaux s d'espace pour effectuer librement leurs vibrations, et par ıséquent que sa formation est favorisée. V. A.

Sur les acides β et δ-benzal-lévuliques ; H. ERDMANN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **258**, p. 129-133). — M. E. Ermeyer jeune a fait connaître naguère un procédé de préparan de l'acide β-benzallévulique fondé sur l'action de l'aldéhyde ızoïque sur l'acide lévulique en solution alcaline. L'auteur, en difiant cette méthode, en a beaucoup augmenté le rendement; is il a reconnu en même temps que l'acide produit n'est pas ›ide β, mais son isomère l'acide δ-benzallévulique

$$C^6H^5CH{=}CH.CO.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

fera connaître ultérieurement les détails de sa préparation. L'acn du brome, décrite par Erlenmeyer, sur l'acide δ est différente celle qu'il exerce sur l'acide β. L'hydrogène naissant le con-ɛtit en acide δ benzyllévulique ou hydrocinnamyle-propionique ible à 87-88°, tandis que l'acide hydrogéné β fond à 98-99°. ıydroxylamine, qui réagit sur l'acide β avec élimination de $2H^2O$ donnant un produit $C^{12}H^{11}O^2Az$ fusible à 94°, donne avec l'acide ıne oxime acide $C^{12}H^{13}O^3Az$, en primes fusibles à 148-149°. Les ; des deux acides offrent de grandes dissemblances. L'acide δ, l à 120° et non 125°. Il ne donne pas de 3-acéto-1-naphtol par la illation.

'aldéhyde m.-chlorobenzoïque donne avec l'acide lévulique un e $C^{12}H^{11}ClO^3$ fusible à 128° et ne donnant pas de chloracéto-ıtol par la distillation sèche.

aldéhyde benzoïque réagit sur l'acide β-benzal-lévulique encore facilement que sur l'acide lévulique en donnant un acide βδ-di-

$$C^6H^5CH{=}CH.CO.\underset{\underset{CH.C^6H^5}{\|}}{C}.CH^2.CO^2H$$

allévulique

surplus, l'acide β peut aussi s'obtenir par condensation di-, mais en faisant intervenir non un alcali, mais un acide comme ; de condensation. Il s'en suit cette conclusion que les atomes rogène susceptibles de réaction ne sont pas les mêmes dans e lévulique libre et dans son sel de sodium. Cette particula-ɛ rencontre au reste pour d'autres acides cétoniques.

ED. W.

Composition des sels de sodium des acides rolactiques; Eug. REISSE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **257**, -338). — Les sels de sodium des acides gras halogénés dans

la position β donnent en général du chlorure de sodium, de l'anhydride carbonique et une combinaison non saturée. Il était à prévoir d'après cela que les sels sodiques des acides lactiques β-chlorés conduiraient à un alcool non saturé $CH^{\beta}Cl^{(\alpha-\beta)}=CH.OH$ ou plus probablement à une aldéhyde $CH^{\alpha}Cl^{(\beta-\alpha)}$-COH. C'est en effet ce qui arrive lorsqu'on porte à l'ébullition la solution des sels de sodium des acides chlorolactiques $CH^2Cl.CH(OH).CO^2H$, $CHCl^2.CH(OH).CO^2H$ et $CCl^3CH(OH).CO^2H$, qui fournissent respectivement l'*aldéhyde* $CH^3.COH$, l'*aldéhyde monochlorée*

$$CH^2Cl.COH$$

et l'*aldéhyde bichlorée* $CHCl^2.COH$. Le trichlorolactate de sodium commence déjà à se décomposer, en solution concentrée, à 65° et la décomposition est très active et totale entre 75 et 80°. C'est pour le monochlorolactate que la décomposition est la plus lente ; elle ne commence qu'à 95°, comme celle du dichlorolactate, mais exige plus de temps. ED. W.

Action de l'ammoniaque aqueuse sur les dérivés alcoylés de substitution de l'éther acétylacétique ; Th. PETERS (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **257**, p. 339-353). — M. Geuther a montré en 1863 que l'ammoniaque aqueuse agit de deux manières sur l'éthylacétylacétate d'éthyle et sur les dérivés analogues. D'une part, il se produit, avec élimination de H^2O, l'*éther d'un acide β-amidocrotonique β-alcoylé* insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther (c'est la réaction exclusive de AzH^3 sec); d'autre part, il se forme l'*amide de l'acide alcoylacétylacétique*, généralement soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther :

(1) $CH^3.CO.CHR.COOR'+AzH^3=CH^3.C(AzH^2)=CR\text{-}COOR'+H^2O$,
(2) $CH^3.CO.CHR.COOR'+AzH^3=CH^3.CO.CHR.COAzH^2+HOR'$.

Éthylacétylacétate de méthyle. — La préparation de ce dérivé n'est pas sans difficulté, car la substitution de C^2H^5 au sodium dans le sodium-acétylacétate de méthyle est volontiers accompagnée aussi de la substitution de l'éthyle au méthyle : on mélange l'acétylacétate de méthyle avec une solution de 1 partie de sodium dans 15 parties d'alcool méthylique, puis on y ajoute l'iodure d'éthyle ; le produit qui se sépare distille principalement à 186° (corrigé). L'action de AzH^3 aqueuse sur cet éther a fourni à Brandes (1) une huile $C^7H^{13}AzO^2$ et des cristaux $C^5H^9AzO^2$, so-

(1) *Bull.*, 2e série, t. **7**, p. 503. Cet éther était désigné sous le nom de *méthyldiacétate d'éthyle*.

lubles dans l'eau et fusibles à 82-83°. Ces indications sont erronées et se rapportent à des corps mal purifiés. Les cristaux fondent à 96° et ont pour composition $C^6H^{11}AzO^2$; c'est l'*amide éthylacétylacétique* (et non méthylacétylacétique)

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(C^2H^5)COAzH^2.$$

Quant au produit liquide, il est identique avec celui que MM. Conrad et Epstein ont obtenu par l'action de AzH^3 (*Bull.*, t. **49**, p. 639) sec et constitue le β-*amidoéthylcrotonate de méthyle* (et non l'amide méthyléthyldiacétique de Brandes) cristallisable à 36° $CH^3C(AzH^2)=C(C^2H^5).CO^2CH^3$.

Éthylacétylacétate d'éthyle. — Il donne par l'action de l'ammoniaque concentrée la même amide fusible à 96° que l'éther précédent, comme cela était à prévoir et le β-*amido-éthylcrotonate d'éthyle* qui se concrète en cristaux tabulaires fusibles à 60°.

Méthylacétylacétate d'éthyle. — Il fournit la *méthylacétylacétamide* $CH^3.CO.CH(CH^3).COAzH^2$ en aiguilles soyeuses, fusibles à 73° et le β-*amidométhylcrotonate d'éthyle* fusible à 53°.

Isobutylacétylacétate d'éthyle. — Il a donné l'*isobutylacétylacétamide* en aiguilles fusibles à 88° et l'α-*isobutyle*-β-*amidocrotonate d'éthyle* fusible à 41-42°.

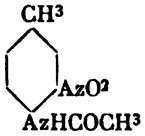
Enfin l'*iso-amylacétate d'éthyle* produit, par l'action de l'ammoniaque, l'*amide* $CH^3.CO.CH(C^5H^{11}).COAzH^2$, fusible à 129°, et l'éther *isoamyle*-β-*amidocrotonique* $CH^3.C(AzH^2)=C(C^5H^{11})CO^2C^2H^5$ qui cristallise en petites tables fusibles à 50°. ED. W.

Action des alcools sur les éthers acétylacétiques; Th. PETERS (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **257**, p. 353-358). — Dans la note précédente, l'auteur a constaté la facilité avec laquelle l'éthylation de l'acétylacétate de méthyle entraînait la substitution de OC^2H^5 à OCH^3. Ces substitutions de radicaux alcooliques ont été observés dans d'autres cas, notamment par MM. Friedel et Crafts, Israël et autres.

L'auteur a observé à cet égard les réactions suivantes : l'acétylacétate et l'éthylacétylacétate d'éthyle, mélangés avec cinq fois leur poids d'alcool méthylique ou d'alcool amylique dans lesquels on avait dissous un peu de sodium, se sont convertis complètement, à froid, en éthers méthyliques ou isoamyliques ; au bain-marie la réaction est terminée après seize à vingt heures. La présence d'une trace de sodium n'est nécessaire qu'avec l'alcool méthylique. L'auteur a fait l'analyse et déterminé le point d'ébullition de quelques éthers ainsi obtenus : *acétylacétate de méthyle* 167-168°;

— d'*isobutyle*, 198-202° ; — d'*isoamyle* 217-219°. *Éthylacétylacétates* corresp. 180 à 184° — 211-215° et 226-230°. Quant à l'influence des alcoolates de sodium dans ces réactions, voir la note de M. Purdie, t. **48**, p. 354. ED. W.

Sur l'isomérie de substances organiques azotées; L. GATTERMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1733). — L'auteur appelle l'attention sur les modifications du paraacétotoluide nitré.



Ce composé existe sous la forme d'aiguilles jaunes lorsqu'il a été cristallisé à chaud, et sous forme de grosses tables incolores lorsqu'il se dépose d'un dissolvant à basse température. Ces deux modifications fondent à la même température, et la masse fondue donne à volonté l'une ou l'autre suivant qu'on amorce la cristallisation avec un cristal incolore ou un cristal jaune.

M. E. Brœmme a observé les mêmes phénomènes avec le parabutyryltoluide nitré.

MM. Zincke et Lawson (*Ann. Chem. Pharm.*, t. **240**, p. 119) ont observé de même que le dérivé acétylé de l'azimidotoluène existe sous deux formes; en chauffant l'une ou l'autre de ces formes à 200°, on obtient un mélange des deux.

L'auteur a préparé avec M. Ritschke un p.-azoxyanisol qui, lui aussi, fournit une modification incolore et une modification jaune; il a pu constater, par la méthode de Raoult, que les deux produits avaient la même grandeur moléculaire.

Peut-être pourrait-on donner à ces isomères les formules

$$\begin{array}{l} Az\text{-}C^6H^4OCH^3 \\ | >O \\ Az\text{-}C^6H^4OCH^3 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH^3OC^6H^4\text{-}Az \\ | >O \\ Az\text{-}C^6H^4OCH^3 \end{array}.$$

Comme M. Tafel a montré que le groupe acétamide peut réagir comme tautomère, c'est-à-dire suivant $CH^3\text{-}CO\text{-}AzH^2$ et $CH^3C\begin{smallmatrix}/OH\\ \backslash AzH\end{smallmatrix}$, on pourrait aussi donner aux paraacétotoluides nitrés les formules

$$C^6H^3\begin{cases} CH^3 \\ AzO^2 \\ AzH\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{cases} \quad \text{et} \quad C^6H^3\begin{cases} CH^3 \\ AzO^2 \\ Az{=}C\begin{smallmatrix}<CH^3\\ OH\end{smallmatrix} \end{cases}.$$

dans lesquelles la modification jaune, stable, serait représentée par la première formule. V. A.

Sur une deuxième benzoïne-oxime; Alf. WERNER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2333). — On laisse en contact pendant trois jours, en solution dans l'alcool faible, molécules égales de benzoïne, de chlorhydrate d'hydroxylamine et de soude. Lorsque la benzoïne est dissoute, on ajoute de l'eau et de l'acide acétique, et on obtient, après avoir laissé deux jours au repos, des cristaux en mamelons.

Le produit obtenu fond de 90 à 110°. L'éther le dissout, sauf un faible résidu qui fond à 151°, et qui possède la formule de la benzoïne-oxime α. La solution éthérée donne des aiguilles qui, après purification, fondent à 98-99°, après s'être ramollies à 95° environ; il donne à l'analyse la même formule que le produit fondant à 151°; c'est la β-benzoïne-oxime.

La β-benzoïne-oxime redonne de la benzoïne lorsqu'on l'évapore avec de l'acide chlorhydrique alcoolique.

On peut la transformer en modification α fondant à 151°, en la traitant par l'alcool à 180°, ou par l'acide chlorhydrique gazeux en solution éthérée; mieux, en la faisant bouillir deux à trois heures avec de l'alcool aqueux et un peu d'alcali; si on ajoute alors de l'eau et un peu d'acide acétique, on obtient des cristaux d'α-benzoïne-oxime. V. A.

Sur les aldoximes; E. BECKMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3219). — *Aldoxime salicylique.* — Cette oxime n'a pas jusqu'ici donné d'isomère; en la traitant en solution éthérée par l'acide chlorhydrique, et en décomposant le chlorhydrate formé par le carbonate de sodium, on retombe sur l'oxime primitive.

Préparations de l'aldoxime salicylique α-benzylée. — *a.* On chauffe au bain-marie 1 molécule de l'oxime avec 2 molécules de chlorure de benzyle et 2 molécules d'alcoolate de sodium. La liqueur acidulée est épuisée à l'éther; après avoir fait cristalliser le produit plusieurs fois dans l'alcool tiède, on obtient des aiguilles blanches, fusibles à 62°.

b. On fait réagir à chaud en solution alcoolique l'aldéhyde salicylique avec le chlorhydrate d'α-benzylhydroxylamine et le bicarbonate de sodium.

Préparation de la salicylaldoxime β-benzylée. — On emploie la β-benzylhydroxylamine et on opère comme dans la réaction précédente. La liqueur se colore en jaune-serin par l'action de la cha-

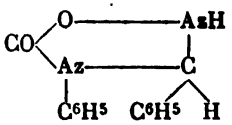
leur; on extrait le produit par l'éther et on obtient de petites tables rectangulaires, brillantes, faiblement teintées en jaune et fusibles à 99-100°.

Action de l'isocyanate de phényle sur les benzaldoximes. — Comme, dans le cours de ce travail, l'auteur a obtenu quelques résultats différents de ceux de Goldschmidt, il fait observer que le cyanure employé était absolument exempt de toute trace d'acide chlorhydrique.

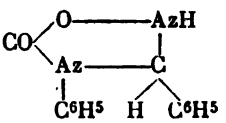
Action sur la β-benzaldoxime (*carbanilido-β-benzaldoxime* n° 1). — Si on mélange à + 5° une solution de β-benzaldoxime dans 15 fois son poids d'éther, avec une solution de cyanate dans l'éther, on obtient un précipité blanc, formé de tables quadratiques microscopiques. Ce composé fond à 74-75° en dégageant un gaz. Il se décompose sous l'action de la potasse diluée en acide carbonique, aniline et diphénylurée.

Lorsqu'on chauffe ce dérivé carbanilidé dans un dissolvant tel que le benzène, la solution s'opère brusquement; si on évapore la solution, on obtient alors des aiguilles feutrées fondant à 94° et décrites déjà par Goldschmidt; c'est un isomère, la carbanilido-β-benzaldoxime n° 2. Le passage inverse du produit 2 au produit 1 n'a jamais été observé. Ces deux carbanilides ont la même grandeur moléculaire; la soude diluée donne avec le produit 2 beaucoup de benzonitrile, et avec le produit 1 beaucoup de β-benzaldoxime.

L'auteur propose, pour expliquer ces faits, les formules suivantes :



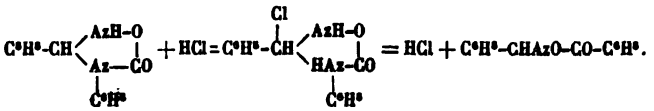
N° 1.



N° 2.

où l'on voit que l'oxime provenant du produit n° 2 serait fort instable et aurait tendance à la formation de benzonitrile; ce qui est conforme aux faits observés.

Il explique leur transformation, par l'acide chlorhydrique, en un troisième isomère, fondant à 134° et déjà décrit par Goldschmidt, par les réactions :



Action de l'isocyanate de phényle sur l'α-benzaldoxime. — Cette réaction a déjà été donnée par Goldschmidt. Il est à remarquer que les produits réagissants étant maintenus à + 5°, il se sépare immédiatement un peu de produit carbanilidé n° 1, provenant de la β-benzaldoxime qui souille toujours l'α-oxime; puis, au bout de 10 à 15 minutes, se sépare la carbanilido-α-benzaldoxime fondant à 135°.

L'auteur remarque, à ce propos, que l'α-benzaldoxime pure étant conservée quelque temps se transforme partiellement en β-benzaldoxime; l'action de la chaleur favorise cette transformation.

V. A.

Sur les aldoximes; E. BECKMANN (*D. ch. G.*, t. 23, p. 3331). — *β-Benzaldoxime benzylée.* — Pour rechercher si cet éther possédait un groupe OH, l'auteur l'a fait réagir sur le chlorure de benzoyle: la réaction est fort vive, mais il n'y a que peu de chlorure d'acide d'employé, et le produit solide obtenu est l'isomère, la *benzylbenzamide* C^6H^5-COAzH-C^7H^7.

Ce produit s'obtient encore en remplaçant le chlorure de benzoyle par le chlorure d'acétyle ou l'oxychlorure de phosphore; il cristallise dans le benzène en feuillets fondant à 105°. L'auteur a d'ailleurs préparé la benzylbenzamide directement avec la benzylamine, traitée en solution éthérée par le chlorure de benzoyle :

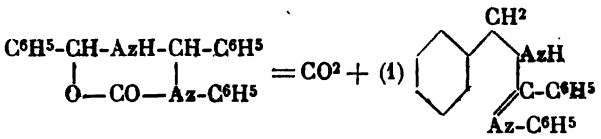
$$C^6H^5COCl + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}AzH^2 = HCl + C^6H^5COAzHC^7H^7.$$

L'acide iodhydrique agit à 179° sur la β-benzaldoxime benzylée en donnant beaucoup de benzylamine et peu d'acide benzoïque; la benzylbenzamide donne dans ces conditions de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque; par contre, l'acide chlorhydrique à 179° donne surtout de la benzylamine.

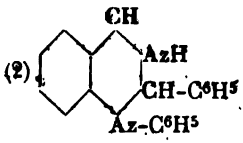
Action du cyanate de phényle. — Un mélange à molécules égales de β-benzaldoxime benzylée et d'isocyanate fournit à 60-100° une liqueur épaisse, qui cristallise en présence d'éther. Le produit cristallisé dans l'alcool fond à 121-122°. Sa solution éthérée n'est pas précipitée par l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on traite cette carbanilide par une solution alcoolique d'alcoolate de sodium, on obtient un composé alcalin, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et le benzène, cristallisant dans l'alcool dilué en gros cristaux plats rectangulaires, fusibles à 99-100°, dont la formule est $C^{20}H^{18}Az^2$. Ce produit, qui est,

soit (1) une benzylphénylbenzénylamidine, soit (2) un dérivé quinazolique, s'est formé par perte de CO^2. :



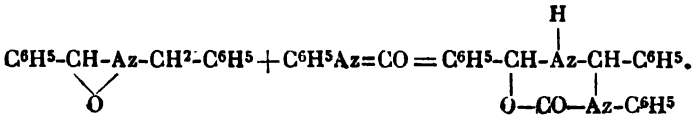
ou bien :



Cette amidine ou quinazoline se forme aussi en faisant réagir le chlorure de benzanilidimide sur la benzylamine. L'ammoniaque alcoolique réagit à 100° sur la carbanilide de la β-benzaldoxime benzylée; le produit obtenu est une huile épaisse, qui perd à l'air une partie volatile et se solidifie; le composé solide obtenu est de la benzylidène-aniline C^6H^5-Az=CH-C^6H^5.

L'huile brute étant traitée par la phénylhydrazine donne un précipité de benzylidène-phénylhydrazine dont la quantité correspond presque exactement à 2 molécules d'hydrazine pour 1 molécule de β-benzaldoxime benzylée; ceci tend donc à prouver que dans l'action de l'isocyanate, le groupe benzyle a été transformé en groupe benzylène, et que l'hydrogène chassé a été remplacé par l'azote de l'isocyanate, comme le demande la formation de benzylidène-aniline observée plus haut.

Ces observations conduisent à la formule suivante de la carbanilide :



V. A.

Sur les oximes des dérivés halogénés de la benzophénone ; K. AUWERS et **V. MEYER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2063). — En traitant, en solution alcaline, la benzophénone chlorée par le chlorhydrate d'hydroxylamine, les auteurs ont obtenu une oxime fondant à 96-97°. Ce composé, chauffé au bain-marie à 100°, se solidifie et fournit un isomère fondant alors à 155°.

Les dérivés de ces deux oximes sont aussi isomériques. Voici leurs points de fusion :

	I.	II.
Oximes	155°	96-97°
Acétates	147-148°	105-106°
Éhers benzyliques	74-75°	98-99°

Les auteurs constatent que ces isomères n'étaient point prévus par l'hypothèse qu'ils ont faite au sujet des oximes du benzile.

Ils annoncent leur intention de rechercher si les dérivés bihalogénés symétriques de la benzophénone fournissent aussi deux oximes isomériques, afin de savoir si c'est la dissymétrie de la molécule ou l'influence des halogènes qui cause ces isoméries. Ils admettent d'ailleurs que la théorie de M. Behrend, ainsi que celle de MM. Hantzsch et Werner, rendent compte des faits observés.

V. A.

Sur les dioximes isomères du cuminile ; Ed. HOFFMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2064). — Le cuminile en solution dans l'alcool méthylique, chauffé pendant quelques heures au bain-marie avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, fournit une dioxime (α) cristallisée en lamelles blanches, fusibles à 249° et presque insolubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, facilement solubles dans les alcalis. Le dérivé diacétylé correspondant fond à 127° et est peu soluble dans l'alcool.

Chauffée vers 140° en tube scellé pendant dix heures avec deux parties d'alcool absolu, cette dioxime se convertit en un isomère (β) facilement soluble dans l'alcool et fusible à 227°. Son dérivé diacétylé n'a pu être obtenu que sous forme d'un sirop incristallisable.

O. S. P.

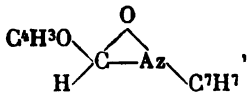
Sur l'isomérie stéréochimique des dérivés de la furfuraldoxime ; Alf. WERNER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2336). — L'éther benzylique de la furfuraldoxime, préparé par la méthode de Japp et Klingemann, cristallise en feuillets brillants, fondant à 88°.

Dans cet éther, le benzyle est relié à l'azote, car, chauffé avec l'acide iodhydrique à 180°, il produit de la benzylamine.

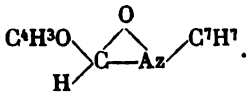
On l'obtient d'ailleurs encore en traitant pendant quelques heures le chlorhydrate de β-benzylhydroxylamine par le carbonate de sodium et le furfurol en solution alcoolique.

L'acide chlorhydrique produit dans la solution éthérée de ce corps un précipité de chlorhydrate ; celui-ci, après avoir été décomposé par le carbonate de sodium, fournit une base qu'on fait cristalliser dans l'éther. On obtient ainsi de longues aiguilles fondant à 65°. Après vingt-quatre à quarante-huit heures, ces cristaux ne fondent plus qu'à 88°. On peut répéter avec ce dernier corps la même série d'opérations, pour arriver au même résultat.

L'auteur propose de donner à ces composés les formules stéréochimiques suivantes :



Composé fondant à 88°.



Composé fondant à 65°.

Recherches sur l'acide gallique et les tannins ; C. BOETTINGER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **258**, p. 252-260). — Le but de ces recherches était l'étude des produits de réduction de l'acide gallique, du tannin ordinaire et des tannins du chêne, ainsi que la transformation de ces derniers en acide gallique, but qui n'a pas été atteint. L'essai de réduction avait été fait en traitant la solution alcoolique de ces composés par le sodium. L'*acide gallique*, dans cette réaction, a été retrouvé sans modification, mais accompagné d'une petite quantité d'un corps étranger. Le *tannin*, en dissolution dans l'alcool éthylique, a donné 60 0/0 d'acide gallique ; en solution dans l'alcool amylique, il s'est produit un dérivé amylique du tannin, ainsi que de l'acide gallique.

Dérivé acétylé du tannin du bois de chêne. — Il s'est dédoublé en acide acétique et tannin du chêne, accompagné d'un dérivé amylique.

Tannin dibromé de l'écorce de chêne. — Ce produit a donné HBr, un composé soluble dans l'eau, et deux produits bromés insolubles. ED. W.

Condensation de l'éther dichloré avec les crésylols ; C. BRÜCKNER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **257**, p. 322 à 330). — M. J. Wislicenus a fait connaître la réaction des phénols sur l'éther dichloré (*Bull.*, nouvelle série, t. **1**, p. 569); l'auteur a étendu cette étude aux crésylols qui fournissent ainsi les *trioxytricrésyléthanes :*

$$\begin{array}{l} CH.Cl\text{-}CH^2Cl \\ | \\ OC^2H^5 \end{array} + 3C^6H^4(CH^3)OH = \begin{array}{l} CH^2\text{-}C^6H^3(CH^3).OH \\ | \\ CH=[C^6H^3(CH^3).OH]^2 \end{array} + HOC^2H^5 + 2HCl$$

La réaction avec l'ortho- et le paracrésylol s'effectue tranquillement, on l'achève au bain-marie ; avec le métacrésylol, elle est très énergique et le mélange ne doit être fait que peu à peu. Les trois trioxytricrésyléthanes sont des poudres amorphes blanches, rougissant à l'air humide, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu dans le sulfure de carbone, insolubles dans l'eau, le chloroforme et l'éther de pétrole. La combinaison *ortho* est soluble dans les alcalis étendus, d'où les acides, y compris CO^2, la précipitent de nouveau ; les combinaisons *méta* et *para* ne se dissolvent que dans les alcalis chauds et concentrés pour se séparer de nouveau, en partie par le refroidissement, en partie par la dilution. Chauffées, ces trois combinaisons s'agglutinent, sans fondre, l'*ortho* à 85°, la *méta* à 90°, la *para* à 100°. Portées à l'ébullition avec de l'anhydride acétique, elles sont converties en *triacétates* que l'eau précipite ; ce sont des poudres jaunâtres, insolubles dans l'eau et dans les alcalis, solubles dans l'alcool, l'éther, etc.

La solution acétique des trioxytricrésyléthanes étant portée à l'ébullition avec F^2Cl^6 se colore en brun violet et donne, lorsqu'on la verse dans l'eau, un précipité de même couleur, dont la solution alcoolique teint la soie et la laine en brun violet. Les composés produits ont pour composition $C^{46}H^{46}O^7$ (soit $2C^{23}H^{24}O^3 + O^2 - H^2O$). Ces matières colorantes donnent par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium des dérivés acétylés pulvérulents jaunes ; pour les composés *o* et *p*, les dérivés sont *hexacétylés;* pour le composé *m*, le dérivé acétylé est un mélange. ED. W.

Notices chimiques; Th. CURTIUS (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3033). — I. *Action des alcalis sur les sels acides du diazobenzène et de l'éther diazobenzoïque.* — Si on traite le sulfate de diazobenzène par l'eau de baryte, on obtient un précipité sans qu'il se dégage d'azote. La liqueur extraite par l'éther donne, en même temps qu'un peu de diphényle, une base jaune, liquide, d'odeur faible d'eau de roses, volatile avec la vapeur d'eau, cristallisant à —3°. Ce corps donne à l'analyse seulement 2 atomes d'azote pour 3 restes benzéniques.

Le sulfate de l'éther éthylmétadiazobenzoïque, traité de la même manière, a donné une base liquide jaune, contenant aussi moins d'azote que la théorie ne l'indique.

En traitant les eaux-mères obtenues dans ces réactions par l'aldéhyde benzoïque, on n'obtient aucun hydrazide, ce qui exclut toute perte d'azote en ce sens.

Les deux bases jaunes obtenues, réduites par la limaille d'aluminium et la potasse, ont donné, avec la benzaldéhyde, une réaction très nette de benzylidène-diphénylhydrazine.

Le nitrite d'argent ne donne pas de diazobenzène, en réagissant sur le chlorhydrate d'aniline sec ; on n'obtient que du diazo-amidobenzène. Le chlorhydrate de l'éther éthylmétamidobenzoïque réagit dans le même sens.

En préparant, d'après le procédé de Griess, le diazobenzène potassé, on observe pendant l'évaporation de la solution alcaline un dégagement d'azote. Le produit obtenu donne à l'analyse exactement le chiffre requis pour le potassium, mais il ne contient que 11.4 0/0 d'azote au lieu de 17.5 0/0 qui sont exigés par la formule $C^6H^5Az^2O$. Il en est de même du sel d'argent.

Les chiffres donnés à l'analyse pour le carbone et l'hydrogène ne permettent jusqu'ici de donner aucune formule simple de ce composé ; mais il est certain que jamais les produits $C^6H^5Az^2OMe^4$ n'ont existé.

II. *Constitution des diazoïques gras.* — L'acide pyruvique fournit avec l'hydrate d'hydrazine de l'α-hydrazopropionate d'hydrazine

$$CH^3\text{-}C\begin{cases}AzH\text{-}\\ AzH.Az^2H^4\end{cases}$$
$$COOH$$

sous forme d'une poudre cristalline fondant à 116°.

De même, l'éther méthylpyruvique fournit l'éther méthyl-α-hydrazopropionique

$$CH^3\text{-}C\begin{cases}AzH\\ AzH\end{cases}$$
$$COOCH^3$$

fondant à 82°.

Cet éther donne, en solution benzénique froide, avec l'oxyde de mercure, l'éther méthyl-α-diazopropionique $CH^3CAz^2CO^2CH^3$.

On a pu obtenir ce diazoïque directement au moyen du nitrite de sodium réagissant sur l'éther méthyl-α-amidopropionique. Il bout à 53-55° sous 32 millimètres de pression.

Cette transformation d'une cétone acide en diazoïque, qui peut, d'autre part, être préparée directement, prouve définitivement que dans les diazoïques gras les deux atomes d'azote sont fixés sur le même atome de carbone.

III. *Action du sodium sur les amides.* — Ces recherches, entreprises par M. W. Bender dans le laboratoire de M. Curtius, ont donné les résultats suivants :

Benzamide sodée $C^6H^5COAzHNa$ ou $C^6H^5C\begin{cases}AzH\\ ONa\end{cases}$. — 50 grammes de benzamide sont soumis à l'ébullition avec 300 grammes de

benzène et 8gr,5 de sodium, au réfrigérant ascendant, jusqu'à dissolution du métal, c'est-à-dire pendant 30 heures environ. Le précipité est traité à l'éther dans un appareil à extraction, pour lui enlever l'excès de benzamide, puis séché dans le vide sur l'acide sulfurique. C'est une poudre fine, blanche, formée de petits cristaux anisotropes, fournissant à la distillation sèche du benzène, du carbonate de sodium, de l'ammoniaque et un peu de benzonitrile.

Dibenzamide sodée $\begin{matrix}C^6H^5CO\\C^6H^5CO\end{matrix}>Az\text{-}Na$. — On fait bouillir pendant environ trente heures, au réfrigérant ascendant, un mélange de 40 grammes de benzamide, 200 grammes de xylène et 4gr,5 de sodium. La poudre fine obtenue est soluble dans l'éther, d'où on la fait cristalliser. On obtient ainsi des tables anisotropes fondant à 150°. Le composé redevient solide à 230° et ne fond plus même à 300°.

Acétamide et sodium. — En opérant comme pour la benzamide, on obtient un énergique dégagement d'ammoniaque et d'hydrogène. Les produits obtenus n'ont pas été étudiés.

La benzamide sodée donne avec l'iode en solution étherée un produit d'addition $(C^6H^5COAzH^2I)^2$ (?). Ce sont des prismes très longs et grêles, vert olive, fondant à 110-112°, donnant à l'analyse des chiffres variables et se décomposant par les divers réactifs en donnant de la benzamide.

La dibenzamide donne de même le composé $(C^6H^5CO)^2AzHI^2$ (?) en magnifiques prismes vert foncé, fondant à 118-120° et facilement décomposables en dibenzamide et iode.

Tribenzamide $(C^6H^5CO)^3{\equiv}Az$. — Elle est obtenue en faisant réagir en solution éthérée un excès de chlorure de benzoyle sur la benzamide sodée ; il se forme un peu de dibenzamide et beaucoup de tribenzamide ; cette dernière est très peu soluble dans l'alcool, d'où elle cristallise en fines aiguilles soyeuses fondant à 202°, insolubles dans l'eau et l'alcool froid, facilement sublimables, décomposées par la lessive de soude bouillante en benzoate et en ammoniaque. V. A.

Sur quelques combinaisons aromatiques du mercure; A. MICHAELIS et **J. RABINERSON** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2342). — Le mercure-diméthylaniline $Hg[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, est entièrement décomposé en chlorure mercurique et diméthylaniline. Si, au contraire, on

agite la solution benzénique avec de l'acide chlorhydrique, on obtient, partiellement du moins, le composé intermédiaire

$$Hg<^{C^6H^4Az(CH^3)^2}_{Cl},$$

mais ce corps se produit beaucoup plus facilement lorsque l'on mélange des solutions alcooliques de mercure-diméthylaniline et de chlorure mercurique. Il se produit un précipité cristallin, fusible à 225°, soluble dans le chloroforme et dans l'acide chlorhydrique froid sans décomposition. Le bromure correspondant fond à 226° et l'iodure à 195° ; ils se préparent de même.

Le p.-bromamisol en solution dans le xylène, additionné d'éther acétique et d'amalgame de sodium à 15 0/0 chauffé à 160°, pendant vingt-quatre heures, fournit le *mercure-dianisyle* $Hg(C^6H^4OCH^3)^2$ que l'on purifie par cristallisation dans la benzine bouillante. Ce composé fond à 202° et peut être sublimé sans décomposition.

De même que le mercure-diméthylaniline il donne des composés mixtes dans les mêmes conditions.

Le chlorure $Hg<^{C^6H^4OCH^3}_{Cl}$ fond à 239°, le bromure à 187° et l'iodure à 227°. Par l'action de l'acide acétique sur le mercure-dianisyle, on a de même un acétate, fusible à 176°.

Toutes ces combinaisons se dissolvent à chaud dans le carbonate de sodium et par refroidissement il se précipite une poudre blanche qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool, présente la composition $O(HgC^6H^4OCH^3)^2$.

Il fond à 177°, et a une réaction fortement alcaline, mais n'attire pas l'acide carbonique de l'air. Il est très peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout facilement dans l'alcool et le carbonate de sodium à l'ébullition. O. S. P.

Sur le dérivé mercurique de la benzamide; Hugo SCHIFF (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1816). — Ce dérivé présente une stabilité considérable comme le montre l'action de l'iode déjà étudiée par Tafel et Enoch (*Bull.*, 3e série, t. **4**, p. 36, et t. **5**, p. 36). On peut le faire cristalliser à chaud sans altération dans la lessive de potasse. Le bromure d'éthyle, l'iodure de potassium, ne l'attaquent point, et on peut abandonner pendant très longtemps à froid sa solution aqueuse neutre avec de la tournure de cuivre sans précipiter le mercure. Chauffé avec de l'éther anhydre et de l'éther chloroxycarbonique, il ne subit aucune action, mais en présence d'alcool il se produit de l'acide chlorhydrique, qui en

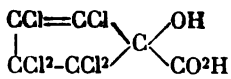
détermine la décomposition. Seuls les acides et l'hydrogène sulfuré le décomposent.

La benzamide elle-même présente une stabilité analogue vis-à-vis de l'éther chloroxycarbonique.

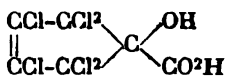
En présence d'éther anhydre il ne se produit aucune réaction, tandis qu'avec l'alcool absolu on obtient principalement du carbonate diéthylique et du chlorhydrate de benzamide, avec une faible quantité d'éther benzoïque et de chlorhydrate d'ammoniaque.

O. S. P.

Sur l'action du chlore sur la pyrocatéchine et l'o.-amidophénol (IV); **Th. ZINCKE** et **Fr. KÜSTER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2200; voir le mémoire précédent, *Bull. Soc. chim.*, 3e sér., t. **4**, p. 423). — Lorsque l'on oxyde, pour les transformer en cétones correspondantes C^5Cl^6O, les deux acides



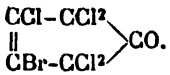
et

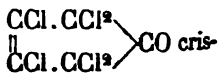


(acides que nous désignerons dans la suite par les lettres $\beta\gamma$ et $\gamma\gamma$ indiquant la position de la double liaison), on obtient des produits tout différents, selon la nature de l'agent oxydant. Tandis que par l'acide chromique, l'acide $\beta\gamma$ se transforme intégralement de cette façon, l'acide $\gamma\gamma$ fournit en outre une grande quantité d'un composé cristallisé $C^{10}Cl^{10}O^3H^2$, facile à séparer de la cétone par suite de sa faible solubilité dans la benzine. Au contraire, par l'emploi du chlore, ou mieux d'un hypochlorite, la réaction a toujours lieu d'après l'équation

$$C^5Cl^6OHCO^2H + O = C^5Cl^6O + CO^2 + H^2O.$$

Il en est de même avec le brome ou les hypobromites, sauf que l'on obtient un composé de formule C^5Cl^5BrO, et qui est le même que l'on parte de l'acide $\beta\gamma$ ou $\gamma\gamma$. Par suite, on doit lui attribuer la formule



La $\gamma\gamma$-cétone ($\gamma\gamma$-hexachlorocéto-R-pentène)  cristallise en gros prismes monocliniques fusibles à 92° et facilement sublimables. Elle bout à 235°,5 (H = 740mm,5) et à 148° (H = 75mm), tandis que son isomère $\beta\gamma$ fond à 31° et bout dans les mêmes con-

ditions à 250° et 162°. Elle n'est attaquée ni par l'hydroxylamine ni par l'aniline en solution acétique, mais est transformée par l'ammoniaque en l'amide de l'acide pentachloropentolique $C^5Cl^5CO^2H$.

Par les alcalis à froid, on obtient le même acide en même temps qu'une petite quantité de l'acide isomère dérivé de la cétone fusible à 31°.

Quant à la bromopentachlorocétone, obtenue par l'action du brome, elle fond à 102° et est isomorphe avec la précédente ; elle présente, en général, les mêmes propriétés chimiques.

Transformation des deux cétones C^5Cl^6O *l'une dans l'autre.* — Tandis que, par l'action de la chaleur, l'acide $C^5Cl^6\begin{matrix}OH\\CO^2H\end{matrix}\beta\gamma$ est transformé en acide $\gamma\gamma$ d'une façon à peu près absolue, la $\beta\gamma$-cétone ne l'est que partiellement en son isomère, la transformation inverse étant également possible. Si on chauffe à 290-300°, on obtient un mélange dans lequel prédomine son isomère fusible à 92° (75 0/0 de celle-ci et 25 0/0 de la cétone $\beta\gamma$). La transformation a lieu à température beaucoup plus basse si l'on chauffe la $\beta\gamma$-cétone en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique et du bioxyde de manganèse vers 120° ; mais, dans ce cas, la transformation peut facilement s'expliquer par fixation, puis départ de deux atomes de chlore.

Action du pentachlorure de phosphore sur les deux cétones C^5Cl^6O. — L'atome d'oxygène est simplement substitué par Cl^2, et, ainsi que l'on devait s'y attendre d'après leurs formules, les deux cétones fournissent le même composé, l'octochloro-R-pentène

$$\begin{matrix}CCl\text{-}CCl^2\\ \|\\ CCl\text{-}CCl^2\end{matrix}\!\!>\!CCl^2.$$

Ce produit fond à 41° et distille sans décomposition à 283° sous la pression ordinaire. Il est d'une stabilité considérable, et sans action sur les alcalis ; il n'est pas attaqué par l'acide nitrique fumant et le bichromate de potassium à 280-380°. Il faut le chauffer pendant sept heures à 320°, dans ces conditions, pour le décomposer complètement.

Action de l'acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique est sans action sur la $\beta\gamma$-cétone, et le cyanure de potassium réagit simplement comme un alcali en donnant de l'acide pentachloropentolique. Au contraire, avec la $\gamma\gamma$-cétone, on obtient facilement le nitrile d'un oxyacide correspondant $\begin{matrix}CCl\text{-}CCl^2\\ \|\\ CCl\text{-}CCl^2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CAz\\OH\end{matrix}$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 128° et se décompose à température

plus élevée en perdant CAzH et régénérant la cétone primitive.

Il en est de même si on le chauffe avec de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu. Les alcalis étendus le dissolvent à froid et par la chaleur donnent de la γγ-cétone, puis de l'acide pentachloropentolique.

Tandis que l'anhydride acétique le décompose de même à chaud, le chlorure d'acétyle le transforme vers 120-130° en un dérivé acétylé fusible à 96° et facilement saponifiable.

L'acide sulfurique concentré est le seul réactif qui attaque seulement le groupement CAz de cet oxynitrile.

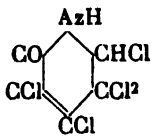
En chauffant légèrement le mélange, il y a saponification et formation d'une amide ; mais, en outre, deux atomes de chlore sont substitués par de l'oxygène, de sorte que l'on obtient le composé $\begin{matrix} CCl\text{-}CO \\ \| \\ CCl\text{-}CCl^2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ COAzH^2 \end{matrix}$, qui fond en se décomposant vers 198-200°. Il semble se former, en outre, un autre produit beaucoup plus soluble dans un mélange d'éther et de benzine, et qui est peut-être l'acide correspondant.

Action de l'ammoniaque. — En faisant passer à refus un courant de gaz ammoniac sec dans une solution benzénique refroidie de la γγ-cétone, on la transforme en amide de l'acide pentachloropentolique $CCl^2{=}CCl{-}CCl{=}CCl{-}COAzH^2$, qui fond à 116°. Ce composé, chauffé avec de la soude étendue, reproduit l'acide correspondant fusible à 127°, obtenu aussi par l'action des alcalis sur la γγ-cétone.

Dans les mêmes conditions, la βγ-cétone fournit un composé isomère, mais qui ne possède pas les propriétés d'un amide.

Cristallisé dans l'eau, il forme de longues aiguilles fusibles à 127°, et dans la benzine des lamelles qui fondent à 118°. Les alcalis le dissolvent, et le produit se décompose bientôt en dégageant l'odeur de carbylamine.

Il est sans action sur l'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle et l'acide sulfurique. Les auteurs lui attribuent la formule de constitution suivante :



bien que, traité par le perchlorure de phosphore, il ne fournisse pas de dérivé pyridique, comme cela devrait avoir lieu.

O. S. P.

Sur les produits de réduction de l'acide téréphtalique; Jos. HERB (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **258**, p. 1-49) (1). — Ce mémoire fait suite à ceux publiés par M. Ad. Baeyer sur le même sujet (*Bull.* (2), t. **46**, p. 709, et nouvelle série, t. **2**, p. 505 et 509). L'auteur y complète, en les confirmant, les indications de M. Baeyer et montre que tous les faits bien constatés cadrent avec la théorie. Il n'y a fixation de Br^4 sur deux doubles liaisons que lorsque celles-ci ne sont pas en relation directe : les dihydracides $\Delta^{1.3}$ et $\Delta^{1.5}$ ne donnent que des dibromures, tandis que $\Delta^{1.4}$ et $\Delta^{2.5}$ (ainsi que l'acide muconique) fixent Br^4. Ce n'est pas seulement le dihydracide $\Delta^{1.4}$ qui est converti en acide téréphtalique par l'action du ferricyanure de potassium en solution alcaline, mais aussi les tétrahydracides qui sont complètement brûlés par le permanganate. La potasse alcoolique transforme en acide téréphtalique les dibromures des divers dihydracides, ce que M. Baeyer n'avait constaté que pour l'acide $\Delta^{1.4}$.

Préparation de l'acide téréphtalique. — La p.-toluidine a été convertie en nitrile p.-toluique par le procédé Sandmeyer (t. **45**, p. 474) ; l'acide p.-toluique résultant de la saponification du nitrile a alors été oxydé par le permanganate. Cette méthode est rapide et économique; elle donne 95 à 98 d'acide téréphtalique pour 100 de p.-toluidine.

Dibromure du dihydrotéréphtalate diméthylique $\Delta^{2.5}$ cistrans. — L'éther diméthylique a été obtenu en faisant passer un courant de gaz HCl dans l'alcool méthylique tenant en suspension l'acide dihydrique (préparé suivant les indications de M. Baeyer). Cet éther fusible à 77° n'est pas modifié à 100° dans un courant de CO^2 ; sa transformation en éther téréphtalique est due à une oxydation à l'air. Il n'y a pas transposition moléculaire comme cela a lieu pour l'acide libre $\Delta^{2.5}$ qui devient $\Delta^{1.5}$. Traité en solution chloroformique par Br^2 ou par Br^4, il donne le di- ou le tétrabromure. Le dibromure cristallise dans la ligroïne en tables clinorhombiques fusibles à 110°.

Le *tétrabromure* fond à 98° et les cristaux sont également clinorhombiques (mesures de M. Muthmann). Ces bromures d'éthers ont été chauffés à 100° avec un mélange d'acide sulfurique (5 p.), d'eau (1 p.) et d'acide acétique (1 p.) pour les convertir dans les bromures de l'acide libre. Le dibromure a fourni ainsi de l'acide téréphtalique régénéré ; le tétrabromure est resté inaltéré.

(1) Consulter ces renvois pour la nomenclature et la notation des composés décrits.

Dibromhydrate dihydrotéréphtalique $\Delta^{2.5}$ cistrans. — A été obtenu par fixation à 180° de HBr en solution saturée à 0°. Il est converti en hexahydracide par l'action du zinc et de l'acide acétique. Son éther diméthylique est poisseux et incristallisable. Il se distingue ainsi de son isomère $\Delta^{1.4}$; l'acide libre est aussi plus soluble dans l'eau que celui-ci.

Dihydrotéréphtalate diphénylique $\Delta^{2.5}$ cistrans. — On traite l'acide par PCl^5, puis par le phénol, et on fait cristalliser l'éther dans l'alcool; il fond à 146°. L'éther correspondant $\Delta^{2.5}$ cis est une huile incolore qui se transforme aisément dans la combinaison cistrans.

Acide $\Delta^{1.5}$ *dihydrotéréphtalique*. — Son *sel de baryum* $C^8H^6O^4Ba + 4H^2O$ cristallise en petites tables orthorhombiques, rougissant à l'air. — Le *dibromure* a été préparé en bromurant le chlorure résultant de l'action de PCl^5 sur l'acide, puis décomposant le chlorure par l'acide formique. C'est une poudre cristalline. L'hydrogénation par le zinc régénère l'acide $\Delta^{1.5}$; il en est de même de la potasse alcoolique. L'évaporation avec de la soude et la sursaturation ultérieure par SO^4H^2 donne l'acide très peu soluble $\Delta^{1.4}$.

Acide $\Delta^{1.3}$ *dihydrotéréphtalique*. — L'auteur l'a préparé par l'action de la potasse alcoolique sur le dibromure de l'acide Δ^2 tétrahydrotéréphtalique ou de son éther. Il est accompagné de plus ou moins d'acide téréphtalique (jusqu'à 50 0/0) dont on peut empêcher presque entièrement la formation en empêchant une trop forte élévation de température. La séparation des deux acides s'effectue par les sels de baryum, celui de l'acide $\Delta^{1.3}$ dihydrique étant assez soluble dans l'eau chaude et le téréphtalate presque insoluble.

Le *dibromure de l'éther méthylique* $\Delta^{1.3}$ cristallise dans l'alcool méthylique en tables, sans doute clinorhombiques, fusibles à 64°. La potasse alcoolique le convertit en acide téréphtalique; le zinc et l'acide acétique, en dihydrotéréphtalate diméthylique $\Delta^{1.3}$, fusible à 85°.

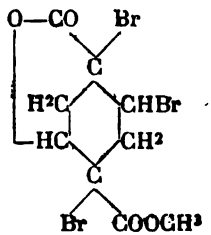
$\Delta^{1.3}$ *Dihydrotéréphtalate diphénylique*. — Obtenu par l'action du phénol sur le chlorure de l'acide, il cristallise dans l'alcool méthylique en grandes aiguilles fusibles à 175°.

Le *dibromhydrate de l'éther diméthylique* $\Delta^{1.3}$ est identique avec le dibromure de l'éther diméthylique du tétrahydracide Δ^2.

Le dihydrotéréphtalate $\Delta^{1.3}$ de baryum est identique *cristallographiquement* au sel $\Delta^{1.5}$, mais il ne rougit pas à l'air comme ce dernier.

Acide $\Delta^{1.4}$ *dihydrotéréphtalique*. — Son *sel de baryum* $C^8H^6O^4Ba + 4H^2O$ est également identique cristallographiquement

au sel $\Delta^{1.5}$. Le *tétrabromure de l'éther diméthylique* a été préparé par bromuration complète de l'éther; il est en beaux cristaux clinorhombiques, fusibles vers 150°, soit 40° plus haut que l'éther γ-tribromolactonique que M. Baeyer a obtenu dans les mêmes circonstances et qui dérive du tétrabromure par élimination de CH^3Br (*Annalen*, t. [illegible], p. 158, où ce corps est indiqué par erreur comme dérivé de $\Delta^{1.5}$). La formule de cette lactone est



Le $\Delta^{1.4}$ *dihydrotéréphtalate diphénylique* cristallise dans l'alcool méthylique bouillant en lamelles fusibles à 191°, exigeant 250 à 300 parties d'alcool bouillant pour se dissoudre.

Acide Δ^1 *tétrahydrotéréphtalique.* — Son éther diphénylique, obtenu par l'action du phénol sur le chlorure (action de PCl^5 sur l'acide), cristallise en tables clinorhombiques fusibles à 145°, peu solubles à froid dans l'alcool, l'éther, etc. Cet éther donne un *bromhydrate* qui cristallise dans l'alcool méthylique en tables clinorhombiques fusibles à 127°. Le *tétrahydrotéréphtalate* Δ^1 *de baryum* $C^8H^8O^4Ba + 3{,}5H^2O$ (déposé à froid, ou $1{,}5H^2O$ à chaud) paraît appartenir au type orthorhombique.

Acides Δ^2 *tétrahydrotéréphtaliques.*—Ils se forment par hydrogénation de l'acide dihydrique $\Delta^{1.5}$. L'acide $\Delta^{2\,cis}$ et l'acide $\Delta^{2\,cistrans}$ se séparent par cristallisation dans l'eau.

Dibromure de $\Delta^{2\,cistrans}$ *tétrahydrotéréphtalate diméthylique.*—La bromuration de l'éther diméthylique (fusible à 3°) fournit les trois tribromures, géométriquement isomères, possibles : 1° aiguilles pointues cristallisées dans l'alcool méthylique bouillant, fusibles à 171°; 2° tables limpides, volumineuses, clinorhombiques, fusibles à 51°, se déposant par évaporation lente des cristaux du précédent; ce bromure est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther, etc.; 3° agglomération de cristaux d'apparence cubique, fusibles à 94°, qu'on obtient en faisant cristalliser le bromure brut dans l'acétone. Les réactions de ces trois bromures sont identiques.

L'*éther diphénylique* $\Delta^{2\,cistrans}$ a été préparé par l'action du phénol sur le chlorure de l'acide. Il fond vers 107°; cristallisé dans

l'acétone, il contient $3C^3H^6O$ de cristallisation et fond à 103°. Il est accompagné de cristaux mamelonnés fusibles à 130°, qui paraissent être un mélange de l'éther phénylique Δ^1 et de téréphtalate de phényle. L'*éther benzylique* Δ^2, préparé par le sel d'argent et le chlorure de benzyle, cristallise dans l'alcool en mamelons fusibles à 48°. L'*iodhydrate* de l'acide Δ^2 se dépose de sa solution alcoolique en petits cristaux incolores.

Hexahydrotéréphtalate diphénylique (cistrans). — Très belles aiguilles incolores, fusibles à 151°, du type clinorhombique, peu solubles dans la ligroïne, l'éther et l'alcool.

Téréphtalate de phényle. — Lamelles brillantes, fusibles à 194° (et non à 191°).

L'oxydation des acides Δ^1 et Δ^2 tétrahydrophtaliques ne donne pas tout à fait les mêmes produits; l'acide Δ^1 donne, outre des acides sirupeux, de l'acide oxalique, tandis que l'acide Δ^2 fournit de l'acide succinique.

ED. W.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 24.4.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 10 AVRIL 1891.

Présidence de M. A. LEBEL.

Sont proposés pour devenir membres :

M. MARIUS OTTO, à la Faculté des sciences, présenté par MM. FRIEDEL et GRINER.

M. DEMONT, 21, boulevard de Port-Royal, présenté par MM. PRUNIER et FRIEDEL.

M. MELDOLA, 6, Brunswick square, Londres, présenté par MM. GAUTIER et LEBEL.

M. SOURDIN, 3, boulevard de Belleville, présenté par MM. ADRIAN et JUILLIOT.

M. GIRARD (Alexandre), 100, rue Saint-Lazare, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ.

M. FLAVITZKI, professeur à l'Université de Kazan, présenté par MM. FRIEDEL et LEBEL.

M. HOLTZER (Marcel), 19, rue de la Faisanderie, présenté par MM. LEBEL et HANRIOT.

M. ENGEL a obtenu deux états isomériques nouveaux du soufre, l'un soluble dans l'eau et très instable, l'autre soluble dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone et cristallisable. Les cristaux obtenus se polymérisent déjà à froid et rapidement à 100° en se transformant en soufre mou insoluble, ce qui les distingue du soufre octaédrique et du soufre prismatique.

M. ENGEL a cherché la cause de ce fait que, dans le dosage de l'eau oxygénée acidulée d'acide sulfurique par le permanganate de potassium, il arrive parfois que la décoloration des premières gouttes de permanganate n'a pas lieu. Une fois la réaction commencée, elle se poursuit toujours. Le sulfate de manganèse formé

dans la réaction est un intermédiaire nécessaire entre le permanganate et l'eau oxygénée. Il est transformé en sulfate manganique qui réagit sur l'eau oxygénée en se réduisant à l'état de sulfate manganeux.

Lorsque l'eau oxygénée est très pure, que l'acide sulfurique ne renferme ni acide sulfureux, ni produits nitreux susceptibles de réagir sur le permanganate et de former du sulfate de manganèse, le permanganate ne réagit pas sur l'eau oxygénée.

L'addition d'une trace de sulfate de manganèse détermine immédiatement la réaction.

MM. Béhal et Choay rappellent avoir signalé dans une précédente communication que l'action du brome sur le chloralimide fournit deux isomères stéréochimiques renfermant H^2 en moins que le chloralimide; ils proposent des formules rationnelles pour ces deux composés et montrent que leur symétrie cristalline est du même ordre que la symétrie de leur formule de constitution.

M. Bertrand a obtenu, par l'action de l'acide iodhydrique sur la xylite, le β-iodure d'amyle, bouillant vers + 146° à la pression 750 millimètres. Cet iodure, chauffé au réfrigérant ascendant avec un lait d'hydrate de plomb a donné du méthylpropylcarbinol, bouillant à + 119° ($P = 758^{mm}$).

La xylite dérive donc de l'éthylpropane, dont elle est l'alcool pentatomique, ainsi qu'il résulte de l'analyse des éthers acétique et nitrique, et de l'acétal dibenzoïque.

M. Prunier présente une note de M. Demont sur une combinaison stable d'alcool et de bisulfure de sodium. Il indique un nouveau procédé de dosage du soufre dans les substances organiques, qui consiste à chauffer la substance à analyser avec 100 fois son poids de permanganate de potassium solide; le soufre est converti en sulfate et est dosé alors à la façon ordinaire.

M. Grimaux a étudié l'influence qu'exerce la position d'un groupe oxyalcoylé dans la diméthylaniline sur la formation des matières colorantes. Ainsi les méthylanilines ortho ou méta oxyalcoylées ne se condensent pas par le chlorure de cuivre. Le dérivé méta fournit un bleu par l'action du chlorure de carbonyle et un rouge par l'anhydride phtalique. Il donne un dérivé nitrosé comparable à celui de la diméthylaniline, mais ne conduisant pas à des corps analogues au bleu méthylène. Le composé ortho ne donne pas de matière colorante par le chlorure de carbonyle ni par l'anhydride phtalique, et ne fournit pas de dérivé nitrosé.

M. A Verneuil décrit une modification très simple de la trompe de Sprengel qui permet de remonter automatiquement le mercure dans le réservoir supérieur en utilisant le vide produit par une trompe à eau.

M. Hanriot présente une note de M. Rabault sur l'action du chlorure de benzyle sur l'orthotoluidine; il décrit la benzyl-o.-toluidine et quelques-uns de ses dérivés.

M. Friedel offre à la Société, de la part de MM. A. et P. Buisine, une brochure sur la cire d'abeilles.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 67. — Faits pour servir à l'histoire des principes azotés renfermés dans la terre végétale; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Dans une étude précédente (1), nous avons étudié d'une manière générale la formation de l'ammoniaque par la terre végétale ordinaire, c'est-à-dire ne renfermant ni terreau, ni matière qui lui soit assimilable : une terre semblable ne renferme, à dose sensible, ni ammoniaque libre, ni sels ammoniacaux, mais surtout des principes amidés dont la décomposition lente par les acides ou les alcalis étendus, froids et surtout bouillants, et même par l'eau pure à la température ordinaire, est l'origine principale de l'ammoniaque trouvée dans les analyses.

Cette même décomposition lente par l'eau et les carbonates alcalins et terreux, engendre pareillement l'ammoniaque que les terres végétales émettent à froid, et qui se répand dans l'atmosphère ambiante.

Les principes amidés qui se décomposent ainsi appartiennent soit à la classe des amides proprement dits, dérivés de l'union des acides avec l'ammoniaque, et qui régénèrent cette dernière assez facilement, quoique avec des vitesses inégales, sous l'influence des acides et des alcalis, soit à la classe des alcalamides, dérivés des bases azotées volatiles ou fixes.

Parmi ces alcalamides, les uns sont solubles dans l'eau, les autres insolubles, et le dédoublement de ces derniers par les acides

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. 9, p. 289; 1887.

ou par les alcalis peut fournir soit des dérivés, sels ou acides solubles, soit des dérivés insolubles dans l'eau.

Ces distinctions multiples s'appliquent aux composés azotés de la terre végétale; elles sont indispensables pour en débrouiller et l'analyse immédiate et la constitution; on ne saurait douter qu'elles ne jouent un rôle essentiel dans les conditions qui président à l'absorption des matières hydrocarbonées et azotées du sol et à la nutrition végétale.

Voici quelques-uns des résultats de nos observations. La terre végétale qui en a été le sujet était une terre argileuse.

1 kilogramme de cette terre, séchée à 110°, contenait :

Carbone organique	19gr,10
Azote	1,669

Le rapport pondéral du carbone à l'azote est 11,6 : 1, c'est-à-dire près du quart du rapport 3,2 : 1 qui caractérise les principes albuminoïdes.

Nous nous bornerons à résumer ici les résultats de nos essais :

I. Traitements alcalins. — *A froid, avec une solution concentrée de potasse.* — 17,4 centièmes d'azote ont été éliminés sous forme d'ammoniaque, dont un quart pendant les trois premiers jours, un huitième pendant les trois jours suivants ; puis l'action, devenue beaucoup plus faible, s'est effectuée pendant les quarante jours suivants, à peu près proportionnellement au temps, conformément à la loi élémentaire énoncée il y a vingt-six ans par l'un de nous pour les réactions simples exercées dans un système homogène, pendant une période assez courte pour que le poids absolu de la matière non transformée demeure presque constant : condition où la marche du phénomène est représentée sensiblement par son équation différentielle.

Il semble, d'après ces observations, que les principes amidés de la terre, décomposables par la potasse, appartiennent à deux groupes distincts, qui se détruisent avec des vitesses très inégales.

Au bain-marie, pendant treize heures.

Azote éliminé sous forme d'ammoniaque	16,0
Azote dans la partie soluble dans la potasse	10,0
Azote dans la partie insoluble (sels de potasse)	74,0

On a séparé en deux la matière insoluble dans la potasse; une

portion ayant été traitée de nouveau de la même manière pendant treize heures a laissé :

	Azote.
Une fraction insoluble dans la potasse renfermant.....	6,4
La fraction soluble et les matières volatiles contenaient donc..	3,6
	10,0

ce résultat met en évidence le lent et progressif dédoublement des alcalamides, opéré sous l'influence de l'alcali.

Une autre portion de la matière originellement insoluble dans la potasse a été traitée par l'acide chlorhydrique étendu, au bain-marie pendant treize heures; ce qui a fourni :

	Azote.
Une fraction insoluble renfermant.....	4,5
La fraction soluble des matières volatiles.....	5,5
	10,0

Les composés azotés insolubles de la terre sont donc dédoublés par les acides étendus, aussi bien que par les alcalis, et même plus rapidement. Ce qui montre combien il serait peu exact de croire la réaction des acides étendus plus propre que celle des alcalis pour déceler ou doser l'ammoniaque préexistante dans une terre végétale : nous avons déjà insisté sur ce point.

En poussant plus loin l'action des alcalis étendus, on augmente d'ailleurs aux dépens de la terre végétale la proportion des principes azotés insolubles dans la potasse, mais en enlevant à ces derniers une portion de l'azote qu'ils renferment.

C'est ce que montrent les dosages suivants :

		Rapports de l'azote à 100 parties de carbone.
Carbone de la partie insoluble dans la potasse.....	31,2	4,0
Carbone des acides bruns, précipités de la solution potassique par HCl étendu.....	27,1	5,6
Carbone des principes demeurés dissous dans l'eau après cette action.....	40,0	9,7
	98,3	
Perte.....	1,7	»
Principes organiques de la terre initiale		8,6

Les composés insolubles les plus pauvres en azote sont aussi les plus condensés comme poids moléculaire.

Les dédoublements opérés, soit par les alcalis, soit par les acides, tendent en général à abaisser le poids moléculaire des pro-

duits résultants : ceci fait entrevoir suivant quels mécanismes doit être effectuée l'absorption des matières humiques et azotées du sol par les végétaux.

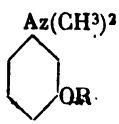
L'influence prolongée des alcalis a rendu solubles, au bout de vingt-six heures au bain-marie, les 93,6 centièmes de l'azote organique contenu à l'origine dans la terre végétale. Sous les influences successives des alcalis et des acides, on est parvenu au chiffre voisin 95,5.

Ces essais montrent comment l'azote insoluble contenu dans les composés humiques peut être graduellement rendu assimilable. Les actions des végétaux ne sont assurément pas identiques à celles qu'exercent les acides et les alcalis dans nos expériences. Cependant les unes et les autres offrent certains degrés de comparaison, au point de vue des mécanismes chimiques mis en jeu par les carbonates terreux et l'acide carbonique, ainsi que par les acides formés dans les végétaux ; les actions naturelles compensant par la durée les effets plus énergiques exercés dans un temps plus court par les agents minéraux.

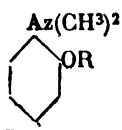
N° 68. — Sur les réactions des dérivés oxyalcoylés de la diméthylaniline ; par M. Edouard GRIMAUX.

On sait que M. Ch. Lauth a le premier préparé la diméthylaniline, et qu'il l'a employée dès 1861 pour l'obtention de matières colorantes. Depuis cette époque, la diméthylaniline a été l'objet d'un grand nombre de travaux et a pris une importance scientifique et industrielle considérable. On a, en outre, étudié les homologues de cette base, les diméthyltoluidines, par exemple, et l'on a cherché à établir l'influence des radicaux alcooliques CH^3, C^2H^5 sur la production et la nature des matières colorantes formées.

Dans le présent travail, j'ai essayé d'établir le rôle des groupements oxy-alcooliques, comme l'oxyméthyle OCH^3, l'oxy-éthyle OC^2H^5, substitués dans le noyau C^6H^5 de la diméthylaniline, et de rechercher en même temps la différence de réaction des bases suivant la place qu'occuperaient ces groupes relativement à $Az(CH^3)^2$. A cet effet, j'ai étudié les bases *méta* et *ortho*, représentées par les formules suivantes dans lesquelles R est du méthyle ou de l'éthyle :



Base méta.



Base ortho.

Base méta. — Comme type de base méta, j'ai pris la diméthylaniline oxy-éthylée ou diméthylmétaphénétidine, décrite par M. Ph. Wagner; mais je me suis assuré que la base oxyméthylée se comporte de la même façon.

Action de $COCl^2$. — Quand on fait réagir sur cette base le chlorure de carbonyle en présence de chlorure d'aluminium, il se forme une matière colorante d'un beau bleu, tandis que, dans les mêmes conditions, la diméthylaniline fournit le violet cristallisé. Purifiée par les procédés ordinaires, cette matière possède un grand pouvoir tinctorial ; elle teint en un bleu très pur et très beau la soie, la laine et le coton mordancé au tannin.

Ce bleu, chauffé à 100° avec l'acide sulfurique, se détruit et se transforme en une matière rouge, fluorescente, présentant peu d'éclat et ressemblant à la couleur qu'on obtient en chauffant le diméthylmétamidophénol avec des agents déshydratants.

Quoique ce bleu n'ait pas été analysé, son mode de formation analogue à celui du violet cristallisé doit le faire regarder comme un dérivé hexaméthylé et trioxéthylé de la fuchsine de la formule

$$CCl\left(C^6H^3<\begin{matrix}Az(CH^3)^2\\OC^2H^5\end{matrix}\right)^3.$$

On voit que l'introduction du groupe OC^2H^5 dans le violet hexaméthylé le fait passer à la couleur bleue. M. Hofmann a déjà signalé l'influence de l'introduction de groupes oxy-alcooliques dans les radicaux phényle de la fuchsine, en décrivant la fuchsine hexaméthoxylée obtenue au moyen de l'acide eupitonnique et qui est une belle matière colorante bleue.

Dérivé nitrosé. — La base méta fournit un dérivé nitrosé qui se comporte dans la plupart des réactions comme la nitrosodiméthylaniline. Il donne des oxazines avec l'acide gallique, l'éther gallique, le pyrogallol, la résorcine, etc., des eurrhodines avec les métadiamines, et un indophénol avec l'α-naphtol.

Parmi les nombreuses couleurs ainsi obtenues, la plus remarquable par la beauté est celle que fournit la résorcine. Quand on chauffe une solution de résorcine et de chlorhydrate de la base méta nitrosée, il se forme, outre un bleu non fluorescent, une matière colorante qui teint la soie en un beau violet doué d'une magnifique fluorescence rouge : l'orcine et la lutorcine se comportent comme la résorcine ; malheureusement ces violets fluorescents ne présentent que peu de stabilité à la lumière.

Le dérivé nitrosé de la base méta diffère de la nitrosodiméthylaniline en ce qu'il ne donne pas avec le β-naphtol de bleu analogue

au bleu de Meldola, et qu'il ne fournit pas de dérivé comparable au bleu de méthylène par les divers procédés qui permettent d'obtenir celui-ci au moyen de la nitrosodiméthylaniline.

La base méta a encore été soumise à divers réactifs pour la comparer à la base ortho ; elle a donné les résultats suivants :

1° Avec l'anhydride phtalique seul, aucune réaction ; en présence de chlorure de zinc ou d'acide sulfurique, formation d'une couleur rouge, fluorescente, qui paraît identique à la rhodamine.

Dans cette réaction et dans quelques autres, le groupe OC^2H^5 de la base méta paraît être transformé en OH, et l'on observe alors les réactions du diméthylméta-amidophénol ;

2° Avec l'acide arsénique à 175°, couleur rose qui ne paraît pas un produit d'oxydation, mais résulte de la formation, puis de la condensation du diméthylamidophénol;

3° Avec le chlorure de phtalyle, production d'une matière verte, ressemblant au vert phtalique dérivé de la diméthylaniline ;

4° Chauffé avec le chlorure de l'acide diméthylméta-amidobenzoïque $C^6H^4<^{Az(CH^3)^2}_{COCl}$, elle donne une matière colorante d'un beau bleu ;

5° Elle se colore en rose quand on la chauffe avec du chloroforme et de la soude ;

6° Chauffée doucement avec le chlorure phénylsulfonique, elle donne lieu à une réaction violente, avec formation passagère d'un corps bleu, qui passe rapidement au jaune ;

7° Avec l'aldéhyde benzylique et le chlorure de zinc, avec le phénylchloroforme, on observe de même la formation de matières colorantes.

Base ortho. — La base ortho sur laquelle les expériences ont été faites est l'ortho-anisidine diméthylée, bouillant à 210-212°. Elle se comporte tout autrement que la base méta ; elle ne donne aucune matière colorante avec l'oxychlorure de carbone, l'anhydride phtalique, le chloroforme et la soude, l'aldéhyde benzylique, le phénylchloroforme. Avec l'azotite de sodium, elle ne fournit pas de dérivé nitrosé comparable à la nitrosodiméthylaniline. Par là elle se rapproche de la diméthylorthotoluidine, qui ne donne pas de dérivé nitrosé et ne réagit pas avec l'aldéhyde benzylique.

La base ortho, par l'acide arsénique à 175° ou par le chlorure phénylsulfureux, donne une belle couleur bleue qui se produit également quand on chauffe son chlorhydrate seul à 175-180°. Par cet ordre de réactions, elle est comparable à la diméthylaniline qui, oxydée, donne le violet de Paris ; ici encore, on voit l'in-

fluence d'un groupe oxyalcoolique sur la nature de la couleur produite.

Ni la base méta, ni la base ortho ne donnent de couleurs par le chlorure de cuivre, qui transforme si facilement la diméthylaniline en violet de Paris.

De ces recherches, il ressort non seulement que l'introduction d'un groupe OR dans la diméthylaniline modifie ses aptitudes réactionnelles et influe sur la nature de la couleur formée, mais encore qu'il y a une très grande différence dans la façon de réagir des diméthylanilines oxyalcoylées, suivant que le groupe OR occupe une position ortho ou une position méta, relativement au groupe $Az(CH^3)^2$.

Nous avons commencé, M. Lefèvre et moi, l'étude des dérivés nitrés des bases ortho et méta ; nous avons obtenu plusieurs dérivés nouveaux que nous ferons bientôt connaître.

N° 69. — Sur les propriétés antiseptiques de l'améthylcamphophénolsulfone ; par MM. P. CAZENEUVE et RODET.

Le caractère antiseptique des phénols de la série aromatique proprement dite pouvait faire présumer un même mode d'action sur les êtres inférieurs des phénols de la série camphénique. Les expériences que nous avons exécutées avec l'améthylcamphophénolsulfone infirme ces présomptions. Ce corps n'est pas très antiseptique.

La stabilité du corps étudié, sa solubilité dans l'eau étaient autant de conditions favorables cependant à son action microbicide.

Nous avons étudié l'action de cette sulfone sur trois microbes : le *bacillus anthracis*, le *micrococcus pyogenes aureus*, le *bacillus fluorescens liquefaciens*.

Nous avons ensemencé deux séries de ballons Pasteur chargés préalablement de bouillon peptonisé stérilisé. La première série de ballons a reçu les doses de corps sulfoné progressivement décroissantes suivantes :

$$\frac{1}{500}, \quad \frac{1}{1000}, \quad \frac{1}{2000}, \quad \frac{1}{4000}, \quad \frac{1}{8000}, \quad \frac{1}{16000}.$$

Nous avons préparé six ballons correspondant à chacune de ces doses. Deux ballons des six étaient ensemencés avec chacun des microbes, puis portés plusieurs jours à la température de 25°.

Toutes les cultures ont été fertiles avec ces proportions. La

matière chromogène du *bacillus fluorescens liquefaciens* s'est bien développée.

Une deuxième série de ballons a reçu les doses suivantes :

$$\frac{1}{40}, \quad \frac{1}{50}, \quad \frac{1}{70}, \quad \frac{1}{100}, \quad \frac{1}{200}, \quad \frac{1}{500}.$$

Comme précédemment, nous avons préparé six ballons correspondant à chacune de ces doses, que nous avons ensemencés deux par deux avec chacun des microbes.

Comme avec tous les corps chimiques, faits constatés dans les nombreuses expériences de cet ordre, les trois microbes se sont comportés un peu différemment, c'est-à-dire ont montré une sensibilité différente à l'action de la sulfone.

Dans le bouillon à 1/400, toutes les cultures sont prospères; à 1/200, les cultures du charbon et du bacille vert liquéfiant se sont moins bien développées que celles du *pyogenes aureus*. A 1/100, les cultures du charbon sont douteuses. L'examen microscopique permet toutefois de constater quelques filaments charbonneux avec des corpuscules brillants connus comme des spores. Les filaments sont plus abondants dans un ballon que dans l'autre. Le *bacillus fluorescens liquefaciens* ne donne presque plus de matière chromogène. Pourtant, au microscope, il se montre encore très abondant dans les cultures. Quant au *micrococcus pyogenes aureus*, les deux ballons présentent un trouble très manifeste.

Dans le bouillon à 1/70, les ballons de charbon restent clairs; ceux du *bacillus fluorescens* donnent une culture peu abondante, sans aucune trace de matière chromogène; ceux du *micrococcus pyogenes aureus* donnent encore une végétation régulière.

Le bouillon à 1/50 tue le charbon et le *bacillus fluorescens*; seul le *micrococcus pyogenes aureus* donne encore un dépôt notable.

Dans celui à 1/40, ce dernier microbe ne végète plus.

Le pouvoir antiseptique de l'améthylcamphophénolsulfone commence donc à se manifester pour le *bacillus anthracis* dans les solutions à 1/100, pour le *bacillus fluorescens liquefaciens* dans les solutions à 1/70, et enfin pour le *micrococcus pyogenes aureus* dans celle de 1/50. Le pouvoir chromogène du *bacillus fluorescens* s'arrête dans les bouillons à 1/100.

En résumé, cette substance est peu antiseptique. Ajoutons que l'expérimentation chez les animaux a démontré qu'elle n'était absolument pas toxique.

N° 70. — Sur la transformation pyrogénée des camphosulfophénols en homologues du phénol ordinaire; par **M. P. CAZENEUVE.**

Nous avons précédemment isolé et décrit cinq corps sulfonés phénoliques en traitant le camphre monochloré par l'acide sulfurique dans des conditions déterminées (1). Suivant la méthode courante, on sature l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryte; mais en même temps les SO^3H des camphosulfophénols sont transformés en dérivés barytiques. Les OH phénoliques, ainsi que les SO^2 des sulfones neutres, restent libres.

Ce sont les sels barytiques de ces sulfoconjugués que nous avons soumis à la distillation sèche dans une cornue de fonte. Nous avons opéré sur le mélange indistinct de ces corps, et, en même temps peut-être, sur tels congénères voisins que nous n'avons pas isolés.

La constitution générale de ces corps devant être voisine et analogue, en raison même de leur origine et de leurs propriétés fondamentales, les produits de leur décomposition pyrogénée ne pouvaient qu'offrir de l'intérêt.

La matière noircit sans se boursoufler. Il se dégage du gaz, de l'eau, du soufre, des hydrocarbures et une forte proportion d'homologues du phénol ordinaire. Il reste dans la cornue un coke dense chargé de sulfate de baryte.

Nous avons caractérisé parmi les gaz, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, l'acide carbonique, le méthane, au sein duquel nous croyons devoir signaler le propylène, quoique ce ne soit là que des présomptions, vu la quantité faible de gaz obtenue. L'odeur alliacée, l'attaque par l'iode, l'absence de réaction avec le protochlorure de cuivre ammoniacal répondent au propylène plutôt qu'à l'acétylène.

Le liquide distillé a été traité par la soude pour séparer les phénols des hydrocarbures condensés, parmi lesquels nous avons constaté, en petite quantité, un corps présentant l'odeur du paracymène. Ajoutons que ces hydrocarbures figurent pour une faible proportion.

Le liquide sodique, traité par le noir animal, filtré, précipité par l'acide sulfurique, a été agité avec de l'éther. Ce dernier, évaporé doucement, a abandonné les phénols que nous avons soumis à la distillation fractionnée. Nous avons opéré sur une centaine de grammes de produit provenant de 400 grammes environ de camphosulfophénols barytiques.

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 4, 3e série, p. 715.

La distillation a commencé à 190°. Nous avons recueilli les produits de cinq en cinq degrés jusqu'à 235°, point où le thermomètre s'arrête brusquement. Il reste un résidu faible qui passe de 250 à 300°, et que nous avons négligé.

Les parties bouillant de 190 à 200° ont été soumises à un froid de — 15°. Nous avons obtenu une abondante cristallisation. Le corps, purifié par expression, puis nouvelle cristallisation, fond exactement à 31° et bout à 186°. Il présente tous les caractères de l'*orthocrésol*. Le point exact de fusion que nous avons obtenu éloigne toute idée de la présence du paracrésol, qui fond à 36° et aurait, à l'état de mélange avec l'orthocrésol, modifié le point de fusion de ce dernier.

La partie liquide, séparée par une aire en plâtre des cristaux d'orthocrésol, puis isolée du plâtre par un traitement à l'éther, bout sensiblement de 200 à 205°. Nous l'envisageons comme constituée par du métacrésol.

L'analyse élémentaire a donné :

	Expérience.	Théorie.
C	77.04	77.77
H	7.80	7.40

Ajoutons que nous n'avons pas pu isoler de phénol ordinaire. Peut-être une trace mélangée au métacrésol explique-t-elle cette teneur faible en carbone.

Ces crésols obtenus colorent en violet le perchlorure de fer. Mais la teinte se modifie peu à peu et tourne au vert sale. Une impureté, peut-être de nature thionique, que nous n'avons pu préciser faute de matière, est sans doute cause de cette réaction secondaire.

Les portions bouillant de 210 à 235° n'ont pu être solidifiées à — 15°, puis à — 40°.

L'analyse élémentaire de ces portions a donné :

Portion bouillant de 210-220°	C = 78.35 H = 8.30
Portion bouillant de 220-225°	C = 78.56 H = 8.49
Portion bouillant de 225-230°	C = 79.02 H = 8.59
Portion bouillant de 230-235°	C = 79.90 H = 8.89
La théorie exige : pour les propylphénols	C = 79.41 H = 8.82
— pour les cymophénols	C = 80.00 H = 9.33

Les résultats d'analyse concordent avec un mélange de crésols et de propylphénols, puis de propylphénols et de cymophénols.

Ces produits augmentent de viscosité à mesure que le point d'ébullition s'élève. Rectifiés, ils sont sensiblement incolores et peu altérables à l'air et à la lumière. Le perchlorure de fer ne donne pas de réaction sensible. On peut constater cependant une légère coloration verte.

Nous n'avons pu disposer d'une quantité suffisante de matière pour étudier les dérivés, et arriver à des séparations, puis à la connaissance de la constitution. La théorie prévoit dix cas d'isomérie pour les cymophénols et autant pour les isocymophénols. Avec les considérations de stéréochimie, on peut en admettre bien davantage. Sans aucun doute les corps obtenus constituent quelques-uns de ces isomères, dont l'étude aussi ardue que celle des composés de la créosote nécessiterait une quantité assez considérable de substance.

Cependant nous ne croyons à la présence ni du thymol, ni du carvacrol, ni du carvol. Nous avons cherché en vain à former la combinaison sulfhydrique caractéristique de ce dernier. L'odeur des produits, qui est absolument celle du phénol ordinaire, ne rappelle en rien le thymol et le carvacrol.

L'acide chlorhydrique concentré, chauffé pendant quatre heures à 130° avec les phénols, n'a pas donné traces de chlorure de méthyle ou autres chlorures alcooliques. Il n'y a pas lieu de soupçonner dans ces phénols des éthers méthyliques comme dans la créosote.

Soit l'analyse élémentaire, soit le peu d'altération à l'air et à la lumière de ces phénols pyrogénés éloignent également l'idée de polyphénols.

Ce fait a de l'importance au point de vue de la constitution de ces camphosulfophénols.

Ce passage des phénols de la série camphénique à la série aromatique proprement dite, bien qu'effectué dans une réaction pyrogénée, nous semble intéressant. La forte proportion de phénols obtenue (25 0/0 environ) est en relation avec un mode de décomposition relativement simple et des modifications moléculaires peu profondes. Les groupements moléculaires $\begin{matrix}SO^3\\SO^3\end{matrix}>Ba$ sont restés comme résidu à l'état de SO^4Ba et figurent pour un poids notable. Les hydrogènes en excès du noyau camphénique ont donné de l'hydrogène sulfuré et de l'eau avec les SO^2

Des équations simples peuvent exprimer la transformation. L'améthylcamphophénolsulfone, par exemple, donnera

$$C^9H^{12}(SO^2)(OH)^2O = \underbrace{C^9H^{12}O}_{\text{Propyl-phénol.}} + SO^2 + H^2O + O.$$

L'atome d'oxygène restant donne de l'eau avec des hydrogènes de groupements voisins.

N° 74. — Falsifications et essai de la cire des abeilles ; par MM. A. et P. BUISINE.

La cire des abeilles est souvent falsifiée et par les produits les plus divers. On emploie surtout pour cela les paraffines à point de fusion élevé, les cires fossiles, l'ozocérite ou ozokérite, la cérésine, cire fossile purifiée par un traitement à l'acide sulfurique et par distillation dans la vapeur d'eau surchauffée, certaines cires végétales, la cire de Carnauba, la cire du Japon, la cire de Chine, etc. On ajoute aussi quelquefois à la cire de l'acide stéarique, du suif, de la cire ou des acides cireux extraits de la graisse du suint du mouton, de la résine et même des poudres minérales ou organiques.

On emploie aussi des mélanges de ces corps, de paraffine, de cire minérale, de cire végétale, de suif, etc.

Les falsificateurs vont même jusqu'à fabriquer des mélanges plus ou moins complexes, qu'ils livrent sous le nom de cire des abeilles, et qui n'en renferment pas trace, tout en possédant, jusqu'à un certain point, les mêmes qualités.

Ces mélanges sont généralement faits avec beaucoup de talent, très étudiés, et la fraude est quelquefois difficile à caractériser.

La plupart de ces produits cependant modifient plus ou moins les propriétés de la cire. Ainsi, le suif, l'acide stéarique, la cire du Japon, la cire de Carnauba ne peuvent être ajoutés à la cire des abeilles au-delà de certaines limites sans altérer visiblement ses qualités. La cire du Japon et l'acide stéarique diminuent sa malléabilité, la rendent cassante ; le suif la rend plus molle, plus grasse ; la cire de Carnauba la rend beaucoup plus dure et élève considérablement son point de fusion. Ces caractères peuvent déjà mettre sur la voie de la fraude.

Il est peu de corps pour lesquels on ait proposé autant de procédés d'analyse que pour la cire des abeilles. La plupart de ces

procédés ne donnent, il est vrai, que des indications tout à fait insuffisantes et ne permettent pas de conclure avec certitude à la pureté du produit ou à la présence d'une matière étrangère déterminée.

En tous cas, aucun de ces procédés ne peut être appliqué d'une façon générale à la recherche de toutes les falsifications dont la cire est l'objet. Ils ne peuvent souvent servir que dans les cas particuliers, envisagés par les auteurs.

Les procédés les plus précis pour l'analyse de la cire des abeilles sont ceux proposés par Becker, Hehner et Hübl, qui reposent sur le dosage des acides libres et des acides combinés qu'elle contient. La cire des abeilles renferme, calculés en milligrammes de KHO pour 1gr de cire, de 19 à 21 d'acides libres et de 71 à 76 d'acides combinés, sous forme d'éthers.

Ceci posé, on peut déduire des résultats fournis par l'échantillon examiné, s'il y a eu falsification ; dans ce cas, en effet, les nombres seront en dehors des limites que nous venons d'indiquer. On peut même, connaissant les résultats fournis dans ces deux dosages par les différentes substances qu'on introduit dans la cire, établir, au moyen des nombres trouvés avec l'échantillon incriminé, quel est le produit dont on s'est servi pour le falsifier et approximativement dans quelle proportion il a été ajouté.

Si les nombres représentant les acides libres et les acides combinés sont, par exemple, respectivement au-dessous de 19 et 71, c'est que la cire a été additionnée d'un produit neutre, la paraffine, la cérésine, etc, Si le nombre représentant les acides libres est supérieur à 19, c'est qu'on a ajouté de l'acide stéarique ; s'il est inférieur à 19, c'est qu'on a ajouté du suif qui produit en même temps une augmentation du nombre des acides combinés, etc.

Cependant la méthode est insuffisante et est loin de pouvoir suffire à tous les cas. D'abord, étant données les limites entre lesquelles peuvent osciller les résultats, certains produits, ajoutés avec ménagement, peuvent passer inaperçus. De plus, certains mélanges complexes, bien étudiés, peuvent donner à ces deux dosages des nombres semblables à ceux que fournit la cire. Ainsi, un mélange formé de 9,48 parties d'acide stéarique, 38,84 parties de suif et 53,68 parties de paraffine donne des résultats identiques à ceux fournis par la cire pure.

C'est ainsi que nous avons été amenés à faire d'autres déterminations dans le but de rendre la méthode plus précise et plus générale. Outre ces deux déterminations, nous en faisons trois autres; nous prenons le titre d'iode, nous dosons les alcools et les hydro-

carbures contenus dans l'échantillon à examiner. Ces dosages fournissent encore, il est vrai, des résultats variables dans certaines limites avec les divers échantillons de cire pure des abeilles ; mais cet ensemble de déterminations permet, dans tous les cas, de trouver la fraude qualitativement et quantitativement, connaissant bien entendu les nombres que donnent aux mêmes dosages les différents produits employés à faire ces falsifications.

Nous avons donc étudié dans ce but les produits qu'on emploie le plus souvent pour falsifier la cire.

Nous avons appliqué à ces corps la méthode décrite précédemment, qui nous a servi pour l'étude des cires jaunes (1) et des cires blanchies (2).

En les soumettant aux différents dosages que comprend la méthode, nous avons fixé une série de nombres particuliers à ces corps et qui représentent quantitativement leur composition. Nous avons pu ainsi établir en quoi ils diffèrent de la cire des abeilles et dans quel sens ils modifient les résultats lorsqu'ils sont mélangés avec elle.

Nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus.

	POINT de fusion.	ACIDES solubles dans l'eau en milligrammes de KHO pour 1 gramme du produit.	ACIDES libres en milligrammes de KHO pour 1 gramme du produit.	TOTALITÉ des acides en milligrammes de KHO pour 1 gramme du produit.	IODE FIXÉ pour 100 du produit.	VOLUME d'hydrogène à 0° et 760 millimètres fourni par 1 gramme du produit.	HYDROCARBURES pour 100 du produit.
Cire du Japon	47 à 54°	2	18 à 28	216 à 222	6 à 7,55	69 à 71cc	0
Cire de Chine.....	53°,5	2	22	218	6,85	72cc,3	0
Cires végétales.....	47 à 54°	2	17 à 19	218 à 220	6,6 à 8,2	73 à 74cc	0
Cire de Carnauba.....	83 à 84°	0	4 à 6	79 à 82	7 à 9	73 à 76cc	1,6
Cires minérales.....	60 à 80°	0	0	0	0 à 0,6	0	100
Paraffines.....	38 à 74°	0	0	0	1,7 à 3,1	0	100
Cire du suint.....	62 à 66°	0	95 à 115	102 à 119	13 à 18,5	0	14 à 16
Acides cireux du suint..	50 à 62°	0	155 à 185	159 à 189	2,6 à 2,8	0	0
Suif.....	42 à 50°,5	0	2,75 à 5	196 à 213	27 à 40	52 à 60cc	0
Acide stéarique.....	55°,5	0	204	209	4	0	0
Résine.....	»	0	168	178	135,6	35cc	0
Cire jaune des abeilles.	62 à 64°	0 à 1	19 à 21	91 à 97	8 à 11	53 à 57cc,5	12,5 à 14
Cire des abeilles blanchie	63 à 64°	0 à 2	20 à 23	93 à 11	2 à 7	53 à 57cc	11 à 13

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **3**, p. 867.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **4**, p. 465.

Ces nombres étant établis, voyons le parti que l'on peut en tirer dans l'essai des cires pour caractériser la présence de ces produits lorsqu'ils ont été ajoutés frauduleusement à la cire des abeilles.

Si on compare ces nombres à ceux fournis par les cires pures, que nous avons donnés dans les articles précédents, on voit que l'addition de n'importe laquelle de ces substances modifie plus ou moins les résultats. Suivant le produit ajouté, du reste, les modifications sont différentes, et on peut ainsi établir la nature de l'impureté.

1° Le point de fusion de la cire des abeilles s'abaisse si on y ajoute les cires végétales du Japon, de Chine, etc., certaines espèces de paraffines, de l'acide stéarique ou du suif. Il s'élève, au contraire, si on y ajoute de la cire de Carnauba, certaines variétés de cires minérales. L'addition de certaines cires minérales, de cire du suint et de mélanges divers peut ne pas changer le point de fusion.

2° Les acides libres diminuent par l'addition de cire minérale, de paraffine, de suif et de cire de Carnauba. Ils augmentent avec la cire du suint, les acides cireux du suint, la résine, l'acide stéarique. Ils restent sensiblement dans les limites admises avec les cires végétales, la cire de Chine, du Japon, etc.

3° La totalité des acides diminue fortement par l'addition de cire minérale, de paraffine, et un peu avec la cire de Carnauba. Ils augmentent légèrement avec la cire du suint et dans une forte proportion avec les acides cireux du suint, la résine, le suif, l'acide stéarique et les cires végétales.

4° Le titre d'iode diminue avec les cires minérales, les paraffines, les acides cireux du suint, l'acide stéarique, et dans une très faible proportion avec les cires végétales. Il augmente avec la cire du suint, le suif et surtout la résine. Il reste dans les limites admises avec la cire de Carnauba.

5° Le volume d'hydrogène dégagé par la potasse diminue avec les cires minérales, les paraffines, la cire et les acides cireux du suint, l'acide stéarique et la résine. Il augmente un peu avec les cires végétales et la cire de Carnauba. Il reste dans les limites voulues avec le suif.

6° Les hydrocarbures diminuent dans presque tous les cas avec les cires végétales, les acides cireux du suint, le suif, l'acide stéarique, la résine et la cire de Carnauba. Ils augmentent seulement avec les cires minérales et les paraffines. Ils restent dans les limites voulues avec la cire du suint; mais, dans ce cas, le produit

a des propriétés toutes différentes de celles des hydrocarbures de la cire.

Dans certains cas, plusieurs résultats varient en même temps. Ainsi, par l'addition des cires minérales et des paraffines, tous les nombres diminuent, sauf celui représentant les hydrocarbures, qui s'élève plus ou moins, suivant la proportion de produit ajouté.

L'acide stéarique et les produits du suint élèvent à la fois les acides libres et les acides combinés, diminuent le volume d'hydrogène dégagé par l'action de la chaux potassée, les hydrocarbures et même le titre d'iode.

La résine se comporte de même, mais élève le titre d'iode.

Le suif diminue les acides libres et les hydrocarbures, augmente les acides combinés et le titre d'iode.

Les cires végétales augmentent surtout les acides combinés et diminuent les hydrocarbures.

La cire de Carnauba est celle qui, par les résultats qu'elle fournit dans ces dosages, s'écarte le moins de la cire des abeilles; cependant les acides libres et les hydrocarbures diminuent un peu et l'hydrogène dégagé par l'action de la chaux potassée augmente notablement; mais, dans ce cas, on a surtout comme critérium le point de fusion qui s'élève considérablement.

On est mis ainsi, d'après les résultats obtenus, sur la voie de la fraude et on a, en même temps, des indications suffisantes pour déterminer la nature du produit ajouté.

Une fois la nature de la falsification ainsi établie, il est facile, d'après les résultats obtenus, de trouver la proportion du ou des produits ajoutés.

On peut du reste, après coup, vérifier si le résultat auquel on arrive est exact; il suffit d'établir par le calcul la composition du mélange trouvé, en prenant comme base les nombres que nous avons indiqués plus haut, et de comparer ces nombres à ceux obtenus avec le produit analysé.

La même méthode est applicable aux cires d'abeilles blanchies; mais il faut se rappeler que, dans ce cas, les limites entre lesquelles oscillent les résultats ne sont plus les mêmes. Les nombres particuliers aux cires blanches, que nous avons donnés dans un article précédent, varient dans des limiles plus étendues et diffèrent avec le procédé de blanchiment employé.

En résumé et comme conclusion de ce travail, voici la marche qu'il convient de suivre pour l'essai systématique de la cire des

abeilles brute ou blanchie. Sur l'échantillon à analyser on fait successivement les déterminations suivantes :

1° On dose l'humidité, en séchant à l'étuve à 100-110° un poids donné de la matière. La perte de poids, c'est-à-dire la teneur en eau, ne doit pas dépasser 1 0/0.

2° On traite à chaud un poids connu par le chloroforme ou l'essence de térébenthine et on filtre. La cire, qui est complètement soluble dans ces dissolvants doit par conséquent se dissoudre sans résidu. S'il en était autrement, on étudierait par les méthodes connues la nature du résidu recueilli sur le filtre. On trouve ainsi les poudres minérales ou organiques ajoutées frauduleusement à la cire.

3° On prend le point de fusion et la densité de l'échantillon. Si on a affaire à de la cire pure des abeilles, ces deux déterminations doivent donner des nombres qui sont dans les limites indiquées (Densité de 0,962 à 0,967).

Ces essais préliminaires peuvent déjà faire connaître certaines falsifications grossières; mais, si les résultats n'indiquent rien d'anormal et sont conformes à ceux fournis par la cire des abeilles pure, on continue de la façon suivante :

4° On lave à l'eau bouillante, à plusieurs reprises, 20 grammes environ de la cire à essayer; on filtre les eaux de lavage et on détermine leur acidité au moyen d'une liqueur titrée de soude. Les eaux de lavage de la cire des abeilles pure, bien préparée, sont très peu acides; celles des cires végétales le sont beaucoup plus.

Nous avons donné les nombres représentant l'acidité de chacune d'elles. On a ainsi une première indication qui peut mettre sur la voie de la cire végétale, si celle-ci a été ajoutée au produit.

Du reste, il ne faut jamais négliger de faire ce lavage, car les opérations qui suivent doivent toujours être faites sur la cire préalablement débarrassée des produits solubles dans l'eau.

Cet essai permet en outre de déceler la présence des matières colorantes, qui ont pu être employées à colorer artificiellement le produit.

Les principes colorants du curcuma, de la gomme-gutte et du rocou, dont on se sert quelquefois à cet effet, sont solubles dans l'eau, et leur solution, jaune pâle en liqueur acide ou neutre, a la propriété de virer au rouge par l'addition d'un excès d'alcali. On reconnait ainsi facilement la présence de ces colorants dans les cires falsifiées.

5° Sur le produit ainsi lavé, puis séché, on fait ensuite successi-

vement les différentes déterminations que nous avons décrites dans nos articles précédents.

L'ensemble comprend :

1° Le dosage des acides libres;

2° Le dosage de la totalité des acides;

3° Le dosage des acides non saturés, le titre d'iode;

4° La détermination du volume d'hydrogène dégagé par l'action de la chaux potassée;

5° Le dosage des hydrocarbures.

Si on a affaire à de la cire des abeilles pure, les résultats de ces dosages restent dans les limites que nous avons fixées pour chacun d'eux. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si un ou plusieurs des nombres sont en dehors des limites, c'est que le produit a été falsifié, et, des résultats obtenus, on peut toujours, comme nous l'avons montré, trouver la nature des produits ajoutés et, avec une approximation très grande, la proportion suivant laquelle ils entrent dans le mélange (1).

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Constitution des alliages ; G. TAMMANN (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **8**, p. 441). — L'auteur a étudié les alliages par la méthode cryoscopique. Le mercure et le sodium ont servi de dissolvant. On y ajoute de faibles quantités d'un autre métal. Dans quelques cas, il y a élévation du point de congélation ; la partie solidifiée n'est pas alors formée uniquement par le dissolvant. Dans le cas contraire, le mercure semble se prêter à la mesure des poids moléculaires.

La constante relative à ce corps a pour valeur moyenne 423, nombre différant fort peu de celui exigé par la formule de Vant'

(1) On trouvera le détail de la méthode dans un mémoire intitulé : « La cire des abeilles, » paru dans le *Recueil des travaux et mémoires des Facultés de Lille*, publié sous les auspices du conseil général des facultés. Gauthier-Villars et fils, Paris.

Hoff (425). Toutefois, il faut admettre que, dans ces dissolutions, les métaux sont monoatomiques.

Quand on prend le sodium pour dissolvant, on a des abaissements variant très rapidement avec la concentration. En négligeant les abaissements trop faibles, la constante semble être 90, le quart du nombre théorique, c'est-à-dire que la molécule de Au, Hg, Th, K et Cd en dissolution dans le sodium serait formée de 4 atomes. Mais les dissolutions présentent de telles anomalies qu'on ne peut attribuer une signification absolue à ces résultats. L.

Sur les alliages; SILOW (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **3**, p. 605). — Le Cd dissous dans le Bi abaisse son point de fusion. La constante cryoscopique est 500; la théorie de Van't Hoff donne 461; pour Sn, on a 3922 au lieu de 3770; pour Pt, 1678 au lieu de 3085. L.

Sur la constitution des solutions salines étudiée d'après leur conduite à l'égard de CO^2; **J. SETSCHENOW** (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **4**, p. 116). — Les solutions salines absorbent l'acide carbonique. Les coefficients d'absorption sont moins grands que ceux relatifs à l'eau dans les mêmes conditions. Si y est le coefficient d'absorption de la solution, a celui de l'eau, x le volume occupé par une quantité constante de sel, on a à peu près $y = a e^{-\frac{K}{x}}$; K est une constante dépendant de la nature du corps. L'auteur en tire quelques considérations relatives à la constitution des solutions salines. L.

Sur les solutions salines; W. NERNST (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **4**, p. 372). — L'auteur compare les solutions et les gaz. La pression osmotique d'une solution saturée d'un corps peu soluble en contact avec ce corps joue le rôle de la pression des gaz : 1° le travail, pour faire dissoudre une molécule gramme de plus, sans changer la concentration, en faisant entrer la quantité de dissolvant nécessaire à l'aide d'une paroi semi-perméable, est indépendant de la nature du dissolvant et du corps dissous. Il égale le travail nécessaire pour vaporiser à la même température la même quantité de ce dernier sous la tension maxima; 2° la tension de dissolution, et par suite la solubilité d'un corps, ne change pas par l'addition au dissolvant d'un deuxième corps en quantité modérée, de même que la tension de vapeur est la même dans le vide ou dans un gaz de densité moyenne; 3° la dissociation en deux corps gazeux n'est pas troublée par la présence d'un troisième

gaz. Elle diminue si ce troisième gaz est identique à l'un des deux premiers. Or, le chlorate de potassium se dissocie dans l'eau en grande partie en K et ClO^3. Qu'on ajoute un corps tel que le chlorure de potassium, il se dissociera. Le Cl n'aura pas d'effet, mais l'équilibre entre ClO^3K, ClO^3 et K est rompu ; il se précipite du chlorate de potassium. Même résultat avec le chlorate de sodium. De même avec l'acétate d'argent et un acétate, sauf l'acide acétique, dont l'action est très faible, parce qu'il est à peine décomposé en ions. Ce fait persiste même dans le cas de corps très solubles, s'il n'y a pas d'actions chimiques particulières, ainsi qu'il ressort des recherches de M. Engel.

L'auteur, appliquant les théories de la dissociation des gaz aux solutions, arrive à un certain nombre de vérifications numériques.

M. Petersen (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **4**, p. 354) a mesuré les chaleurs de neutralisation des fluorures. L'avidité de l'acide fluorhydrique vis-à-vis de l'hydrate ferrique est trois fois celle de l'acide chlorhydrique.

Sur la détermination du poids spécifique des substances visqueuses ; J.-W. BRÜHL (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 182). — On se sert d'un flacon à densité, forme matras, dont le col est moins étroit que d'habitude (2 millim. de diamètre intérieur) ; du reste, le col porte un trait de repère et est bouché à l'émeri, comme dans les appareils usuels. De plus, un peu au-dessus du trait, le col est muni d'une tubulure de même diamètre, faisant avec lui un angle droit et bouchée à l'émeri. A l'appareil est jointe une pipette pouvant entrer dans le col du flacon, plonger jusqu'au fond de celui-ci ; dans cette position, la pipette s'appuie sur l'orifice du flacon par un joint rodé. Soit à prendre la densité d'une substance visqueuse ou sirupeuse, en aspirant avec une trompe, on en remplit la pipette ; puis, installant celle-ci sur le flacon, on aspire à la trompe par la tubulure latérale du col ; la matière vient alors remplir le flacon ou en laisse entrer un léger excès. On retire la pipette, et avec des rouleaux de papier à cigarette ou des allumettes de bois tendre, on enlève tout ce qui dépasse le trait marqué ; enfin on essuie l'intérieur du col et on pèse.

Pour vider l'appareil, on se sert de la pipette avec aspiration à la trompe. On peut, à l'aide d'un instrument de ce genre contenant 10 centimètres cubes, prendre avec quatre décimales la densité d'une matière ayant la consistance d'un miel très épais. On trouvera la figure de l'appareil dans le mémoire original ; il est fabriqué par C. Desaga, à Heidelberg. L. B.

Nouvelle machine pneumatique à mercure fonctionnant automatiquement sous l'influence d'un courant d'eau; M. STUHL (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 147). — On trouvera dans le mémoire original une figure représentant l'appareil; nous nous bornerons ici à en indiquer le principe. L'instrument dérive de la machine Geissler-Alvergniat, munie d'une soupape automatique au lieu de robinet; il en diffère en ce que le réservoir à mercure reste tout le temps en bas du tube barométrique et ne se meut verticalement qu'entre des limites assez étroites. Ce réservoir consiste en une boule de verre qui communique à sa partie supérieure, par un tube de caoutchouc, avec le haut d'un réservoir rempli d'air. Pour faire fonctionner la pompe, on injecte de l'eau de la ville dans ce dernier réservoir; l'air se comprime et refoule peu à peu le mercure qui vient remplir le tube barométrique. Le réservoir à mercure repose sur un cadre oscillant qui forme fléau de balance; aussitôt qu'il s'est vidé, le cadre oscille légèrement, et ce mouvement arrête l'arrivée de l'eau dans le réservoir hydraulique; le mercure reflue alors en partie, et la pompe aspire. La boule se trouvant de nouveau chargée de mercure, le cadre oscille en sens inverse, la conduite d'eau recommence à fournir ce liquide, on est ramené à la première position, le second coup de piston commence, et ainsi de suite. Le cadre oscillant est muni d'un contrepoids curseur qui se meut à chaque oscillation dans certaines limites; la course de celui-ci permet de régler à volonté la sensibilité de l'appareil et l'ascension du mercure dans le tube barométrique. Ce contrepoids joue aussi un rôle dans la réalisation d'une disposition très ingénieuse dont nous ne pouvons dire ici qu'un mot. L'appareil est muni d'une chambre d'évacuation ou *accumulateur*, suivant l'expression de l'auteur. Les gaz évacués, au lieu d'être envoyés dans l'atmosphère, se rendent dans ce petit réservoir qui est vide au début; ceci se répète lors de cinq coups de piston consécutifs; lors du sixième, au moyen d'une disposition mécanique du contrepoids, le mercure s'élève beaucoup plus haut dans le tube barométrique et vient purger l'accumulateur; le mercure se retirant ensuite, l'accumulateur est de nouveau vide, et la même série de six coups de piston se renouvelle tant qu'on veut. On réalise ainsi quelque chose d'analogue au perfectionnement de Babinet dans les anciennes machines, au dispositif des machines Carré, etc., puisqu'on reçoit les gaz dans un espace raréfié au lieu de les évacuer dans l'atmosphère. L'appareil est, paraît-il, très solide et fait le vide rapidement et parfaitement. L. B.

Sur les relations entre le poids atomique et le magnétisme des corps simples ; L. ERRERA (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 88). — L'auteur a fait connaître, dans un pli cacheté déposé à l'Académie des sciences de Belgique le 2 février 1878 et ouvert en mars 1881 (*Bull. Acad. roy. Belg.*, 1881, t. **3**, p. 318), qu'il existe une relation entre le magnétisme et le poids atomique des corps simples : particulièrement, les éléments des séries impaires de Mendéleeff sont diamagnétiques, tandis que ceux des séries paires sont paramagnétiques. M. Carnelley, en septembre 1879, est arrivé aux mêmes conclusions par des recherches tout à fait indépendantes de celles de l'auteur (*D. ch. G.*, t. **12**, p. 1958). Il y a même sans doute une relation qui rendrait les propriétés magnétiques des éléments fonctions périodiques de leurs poids atomiques. On soupçonne l'existence de cette loi, surtout à l'inspection des séries 4, 7 et 11 ; mais l'incertitude des connaissances actuelles sur le magnétisme empêche la démonstration rigoureuse de la loi. Récemment, M. Bachmetieff (*Journ. d. russ. phys., Chem. Ges.*, 1889, t. **21**, partie physique, p. 39) a donné des courbes exprimant le magnétisme positif ou négatif en fonction des poids atomiques ; mais ce travail renferme de graves erreurs. L. B.

Recherches sur la loi périodique ; BOHUSLAV BRAUNER (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **4**, p. 344). — Dans la classification périodique des éléments, le Te est placé entre l'antimoine et l'iode (126,86). Son poids atomique devrait être 123-125. Wills a trouvé 126,39-129,66, Berzélius 128,3 en moyenne. L'auteur trouve 127,61 en moyenne, par l'analyse de $TeBr^4$ notamment. La place du Te semble donc être après l'Io, et alors, ou bien il faut douter de la généralité de la loi périodique, ou bien admettre que le Te connu jusqu'ici est mélangé d'autres corps augmentant son poids atomique.

M. Brauner a soumis le Te à un certain nombre d'opérations fractionnées. Les différentes portions obtenues ont eu des poids atomiques variant de 137,72 à 127,57. Il y a là, autour de la valeur moyenne donnée par des observations très concordantes, des variations 1200 fois plus fortes que celles attribuables aux erreurs d'expérience. Le Te semble donc être un ensemble de corps. L'analyse du dibromure semble confirmer cette conclusion.

L'auteur poursuit ses recherches.

Cryoscopie de l'iodoforme en solution benzénique ; KLOBUKOW (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **3**, p. 351). — L'iodoforme se comporte d'une façon normale. Ce n'est pas ce

qu'avait trouvé M. Paterno ; il faut remarquer que la solution s'altère rapidement et que son point de congélation s'abaisse. Dans l'acide acétique, on obtient aussi le nombre voulu.

Cryoscopie des dérivés de la morphine ; KLOBUKOW. — L'anomalie signalée par M. Raoult à propos de la morphine n'existe pas. La morphine anhydre produit un abaissement normal ; s'il y a, en outre, une molécule d'eau, on obtient un poids moléculaire deux fois trop fort. Cela tient à l'action dissociante du dissolvant (acide acétique). Les nombres obtenus avec le chlorhydrate ou l'acétate cristallisés correspondent à des dissociations partielles ou totales.

Manière d'être des colloïdes vis-à-vis de la loi de Raoult ; PATERNO (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **4**, p. 455). — La recherche des poids moléculaires du tannin, des acides galliques dans l'eau n'est pas possible, car les abaissements observés sont trop faibles. On a de meilleurs résultats dans l'acide acétique. L'acide gallique est bien $C^7H^6O^5$; l'acide digallique et le tannin, $C^{14}H^{10}O^9$. On peut supposer que le tannin ne se dissout pas dans l'eau au sens propre du mot ; il se montrerait colloïde vis-à-vis de l'eau et pas vis-à-vis de l'acide acétique. Les propriétés colloïdales seraient fonction du dissolvant ; c'est ainsi que la vératrine serait un colloïde dans la benzine, car elle n'abaisse pas son point de congélation.

Déterminations cryoscopiques ; EYKMAN (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **4**, p. 497). — L'auteur a déterminé les constantes cryoscopiques d'un grand nombre de dissolvants. Il en a déduit leurs chaleurs latentes de fusion d'après la formule de M. Vant' Hoff. Les résultats ont été comparés avec les nombres fournis par l'expérience directe : diphényle, 29,4 au lieu de 28,5 ; thymol, 27,9 au lieu de 27,5 ; uréthane, 41 au lieu de 40 ; azobenzine, 29,4 au lieu de 29,2. La concordance est des plus satisfaisantes.

Le pyrrol et ses dérivés vis-à-vis de la loi de Raoult ; G. MAGNANINI (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **3**, p. 345). — Dissolvants : benzine, acide acétique, bromure d'éthylène. Le pyrrol dans la benzine donne un poids moléculaire trop élevé. C'est un nouveau rapprochement avec le phénol. Dans l'acide acétique, on obtient la valeur réelle ; on a des nombres normaux avec les homologues du pyrrol.

Volumes moléculaires des composés aromatiques; Sigmund FEITLER (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **4**, p. 66). — L'auteur a mesuré les volumes moléculaires des dérivés monochlorés, bromés et iodés de la benzine et du toluène. Il a comparé ses résultats à ceux obtenus par Neubeck sur les mêmes corps nitrés ou amidés. Les volumes moléculaires croissent avec la pression, mais moins vite. Le volume des composés ortho est inférieur à celui des méta, lequel est plus petit que celui des para, cette deuxième différence étant toutefois moindre que la première. L'auteur ajoute que le volume mesuré dépend non seulement du volume occupé par les atomes, mais aussi de l'espace dans lequel ils se meuvent. Un atome de Cl, en ortho aurait donc moins d'espace pour se mouvoir qu'en para, par exemple. Cela s'accorderait avec la formule de Kekulé : le Cl, étant plus voisin de CH^3 dans le premier cas, serait gêné par lui dans son mouvement.

Sur la détermination exacte des points de fusion des substances organiques; LANDOLT (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **4**, p. 349). — Trois méthodes ont été employées : 1° on a fondu et laissé se solidifier de grandes quantités de substance, le thermomètre étant plongé dedans; 2° on a placé la substance dans un tube capillaire chauffé par un bain d'air ou de liquide où plonge le thermomètre ; 3° un fil de Pt recouvert de la substance plonge dans un bain de mercure. Le tout fait partie d'un circuit électrique. Le courant s'établit quand la fusion permet le contact.

La méthode 1 fournit des résultats très concordants ; c'est la seule conduisant à des résultats sûrs. Il faut au moins 20 grammes de substance.

Les méthodes 2 et 3 conduisent quelquefois à des résultats exacts, mais le plus souvent à des nombres trop élevés.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'hydrate d'hydrazine et les combinaisons halogénées du diammonium; Th. CURTIUS et **H. SCHULZ** (*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 521-550). — Le *sulfate d'hydrazine* $Az^2H^4.SO^4H^2$, déjà décrit [*Bull.* (3), t. **2**, p. 833]

cristallise dans le système orthorhombique; $a : b : c = 0,74532 : 1 : 0,82825$.

L'*hydrate d'hydrazine* Az^2H^4,H^2O. — On l'obtient en soumettant à la distillation un mélange de sulfate d'hydrazine (100gr), de potasse (100gr) et d'eau (250gr); il convient d'éviter dans cette opération l'emploi de pièces de liège ou même de caoutchouc; les auteurs se servent d'un appareil en argent. Il passe d'abord de 100 à 106° de l'eau contenant 1 0/0 d'hydrazine; puis entre 106 et 117° le liquide s'enrichit en hydrazine; et enfin à 119° on recueille l'hydrate sensiblement pur.

Cet hydrate est un liquide réfringent, assez peu mobile, fumant à l'air, bouillant à 118°,5 sous une pression de 739mm,5; son odeur est faible et ne rappelle en rien celle de l'ammoniaque; sa saveur est alcaline et brûlante. Il présente des propriétés corrosives très marquées : à l'ébullition, il attaque le verre. Il est hygroscopique et attire l'acide carbonique de l'air. Il est miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'eau, insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, il se prend en une masse cristalline blanche, fusible au-dessous de — 40°. Sa densité à 21° est 1,0305. Sa densité de vapeur, prise à 100° dans le vide, correspond à la formule Az^2H^4,H^2O; à 170° à la pression ordinaire on observe une valeur moitié moindre, ce qui correspond à une dissociation en hydrazine et eau; enfin à haute température on observe des valeurs encore plus faibles.

L'*hydrazine libre* peut être obtenue en chauffant à 170° en tube scellé l'hydrate précédent avec de la baryte caustique : elle est gazeuse et fume très fortement à l'air.

Sels du diammonium (1). — La saturation de l'hydrate d'hydrazine par les acides halogénés fournit les sels dihalogénés du diammonium (à l'exception de l'acide iodhydrique, qui donne seulement un mono-iodhydrate). Ces sels sont très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et dans la benzine.

L'action des halogènes sur une solution alcoolique d'hydrate d'hydrazine donne lieu à un dégagement d'azote et à la formation de l'acide halogéné, qui forme à son tour avec l'excès d'hydrazine

(1) Nous avons conservé les noms de difluorure, dichlorure, monochlorure, etc., de diammonium, donnés par les auteurs, bien que ces noms nous paraissent absolument impropres et qu'on doive suivant nous les remplacer par difluorhydrate, dichlorhydrate, etc., d'hydrazine.

un sel renfermant une seule molécule d'acide : ces sels sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool chaud, insolubles dans la benzine et dans l'éther.

Le *difluorure de diammonium* $Az^2H^4.2HFl$ fond à 105° et paraît pouvoir être sublimé sans décomposition.

Le *dichlorure* $Az^2H^4.2HCl$ a été décrit dans les précédents mémoires de l'un des auteurs.

Le *dibromure* $Az^2H^4.2HBr$ fond à 195°.

Le *diiodure* $Az^2H^4.2HI$ ne peut être obtenu que par l'action de l'acide iodhydrique fumant sur la benzylidène-azine

$$C^6H^5\text{-}CH=Az\text{-}Az=CH.C^6H^5.$$

Ce sel est très hygroscopique, brunit à la lumière et fond à 220°.

Le *monofluorure* n'a pas encore été obtenu.

Le *monochlorure* $Az^2H^4.HCl$ a été décrit précédemment [*Bull.* (3), t. 2, p. 833].

Le *monobromure* $Az^2H^4.HBr$, cristallise dans l'alcool bouillant en grandes aiguilles fusibles à 80°.

Le *monoiodure* $Az^2H^4.HI$ cristallise en longs prismes incolores qui fondent à 127° et qui détonent presque à la même température : il se produit par l'action de l'iode ou de l'acide iodhydrique sur l'hydrazine.

Diiodhydrate de trihydrazine $Az^6H^{12}.2HI$. — Ce composé se produit lorsqu'on ajoute un excès d'iode à une solution alcoolique concentrée d'hydrazine : il se dépose sous la forme de grandes aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, qui fondent à 90°. Une solution aqueuse de ce sel, évaporée avec de l'acide iodhydrique, fournit le mono-iodhydrate d'hydrazine $Az^2H^4.HI$.

Lorsqu'on cherche à déterminer par la méthode cryoscopique la grandeur moléculaire des sels qui viennent d'être décrits, on trouve des résultats qui conduisent, non aux formules indiquées plus haut, mais aux suivantes :

$$\frac{Az^2H^4.HBr}{2},\quad \frac{Az^2H^4.HI}{2},\quad \frac{3.Az^2H^4.2HI}{5},\quad \frac{Az^2H^4.2HCl}{2},$$

$$\frac{Az^2H^4.2HCl}{2},\quad \frac{Az^2H^4.2HBr}{4},\quad \frac{Az^2H^4.2HI}{4},\quad \frac{Az^2H^4.SO^4H^2}{2}.$$

Les auteurs terminent leur mémoire par quelques développements théoriques sur la constitution qu'on peut attribuer aux composés qu'ils ont décrits : pour cette partie de leur travail, qui sort du domaine expérimental, nous ne pouvons que renvoyer au mémoire original.

AD. F.

Remarques sur l'eau oxygénée; G. TAMMANN (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **4**, p. 441). — La décomposition de l'eau oxygénée se fait plus facilement si elle est basique que si elle est acide. La nature et la quantité de la base (potasse ou soude) ne semble pas avoir d'influence sur la vitesse de décomposition. Mais la présence de traces de Fe^2O^3 l'accélère considérablement.

En prenant le poids moléculaire de l'eau par la méthode de M. Raoult, on trouve H^4O^4.

Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone; Paul et Léon SCHÜTZENBERGER (*C. R.* 1890, t. **111**, p. 774). — La décomposition du cyanogène est très limitée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc. Mais si l'on introduit dans la partie chaude du tube une longue nacelle en charbon de cornue, saupoudrée sur toute sa surface d'une petite quantité de cryolithe en poudre, la décomposition du cyanogène en carbone et azote est complète, à partir du rouge cerise, même avec un courant gazeux assez rapide. Au bout d'une ou deux heures, le tube, dont le diamètre intérieur était de 3 centimètres, s'est trouvé obstrué par un volumineux dépôt de charbon. Pendant toute la durée de l'expérience, il s'est dégagé de l'azote exempt de cyanogène.

Le charbon, qui finit par former bouchon, offre, dans les parties voisines de l'axe, l'apparence d'une masse gris noirâtre, volumineuse et légère, formée par un feutrage assez lâche de longs filaments très fins. La consistance est celle de la ouate. Les parties du dépôt qui avoisinent les parois du tube sont également grisâtres, mais plus compactes. Elles se laissent détacher au couteau sous forme de fragments doués d'une certaine élasticité et composés également de filaments courts, enchevêtrés et fortement serrés.

Frottés avec le doigt sur une feuille de papier blanc, l'un et l'autre produit se réduisent en une poudre floconneuse, en laissant sur le papier une trace gris noirâtre, rappelant celle que donne la plombagine, quoique moins brillante.

Dans deux expériences, où on avait placé au milieu de la nacelle saupoudrée de cryolithe un fragment d'aluminium, le charbon déposé dans le voisinage de l'aluminium offrait la même texture filamenteuse; mais la masse, au lieu d'être élastique et de reprendre ses dimensions après compression entre les doigts, se laissait pétrir et comprimer en se transformant en une masse

compacte, offrant l'apparence du graphite; frottée sur le papier, elle prenait immédiatement une surface polie et graphiteuse.

Le carbone filamenteux, obtenu au rouge cerise sous l'influence de traces de cryolithe, a été mélangé intimement avec cinq à six fois son poids de chlorate de potassium sec. Le mélange a été introduit petit à petit dans un volume d'acide azotique fumant, suffisant pour donner une bouillie très fluide. Puis le tout a été abandonné pendant vingt-quatre heures à 20-25° dans un vase couvert. On remuait de temps en temps la masse. Celle-ci a été ensuite versée dans quatre à cinq fois son volume d'eau et filtrée. Le résidu insoluble a été lavé et séché dans le vide. C'est une poudre non agglomérée, de couleur brun marron foncé, se décomposant par la chaleur avec formation et dégagement d'acide carbonique et de vapeur d'eau; il reste une poudre noire très légère.

La poudre brun marron, traitée une seconde fois par le chlorate et l'acide azotique, n'est pas modifiée sensiblement, à moins qu'on ne chauffe le mélange à 50-60° au bain-marie pendant un ou deux jours. Après lavage et dessiccation, la poudre est alors d'un jaune brun assez clair et déflagre énergiquement par la chaleur.

L'eau de lavage de cette poudre passe colorée en jaune brun par suite de la solubilité du produit formé. En répétant les traitements oxydants à chaud et en lavant à chaque fois, on arrive à transformer la totalité du carbone en produits jaunes solubles.

En arrêtant l'oxydation avant ce résultat final, on obtient un composé jaune brun clair, insoluble, fortement déflagrant et dont la composition est exprimée par la formule $C^{11}H^{6}O^{6}$, tandis que l'acide graphitique de Brodie a pour formule $C^{11}H^{4}O^{5}$. Cette dernière formule traduit aussi les analyses de la poudre brun marron obtenue à froid.

Le produit filamenteux susceptible de s'agglomérer par pression dont il a été question plus haut fournit à l'oxydation des produits analogues, avec cette seule différence que le composé brun marron préparé à l'eau froide s'agglomère un peu par la dessiccation, et la poudre jaune formée à chaud contient très peu de substance soluble dans l'eau pure. La composition élementaire est la même.

Comme on le voit, les caractères des produits d'oxydation du carbone filiforme du cyanogène ne permettent pas d'identifier ce dernier avec l'une des trois variétés de graphite signalé par M. Berthelot.

Le graphite électrique qui paraît s'en rapprocher le plus donne à chaud un produit brun marron foncé, qui par déflagration se

change en une poudre grenue et lourde, tandis qu'avec le carbone du cyanogène le produit d'oxydation à chaud est jaune brunâtre, partiellement soluble, et se convertit par déflagration en une poudre divisée et légère.

Le charbon de cornue, comme l'a montré M. Berthelot, se convertit par des traitements répétés à chaud avec le mélange azotochlorique en produits solubles. En poussant l'oxydation moins loin, les auteurs ont obtenu des produits susceptibles de déflagrer énergiquement. Par deux ou trois traitements à froid, on obtient une poudre noirâtre qui, reprise avec le même mélange vers 50° pendant quinze à vingt heures, donne un produit jaune brunâtre clair, partiellement soluble et qui paraît identique avec le corps similaire du carbone cyanique.

Le graphite ne possède donc pas en propre la faculté de fournir des dérivés oxyhydratés susceptibles de se détruire brusquement par la chaleur, et il conviendrait de renoncer aux noms trop exclusifs d'*acides* ou d'*oxydes graphitiques* et de donner à ces corps le nom général d'*oxhydrates de carbone*. P. A.

Sur le chlore liquide ; R. KNIETSCH ; *Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 100-124). — L'auteur a déterminé les tensions de vapeur du chlore liquide entre — 88° et + 146°, température du *point critique*, ainsi que sa densité. La tension était observée à l'aide d'un manomètre à mercure, dont la surface était protégée par une colonne d'acide sulfurique. Le chlore liquide était renfermé dans un ballon communiquant avec le manomètre et refroidi par du chlore liquide traversé par un courant d'air plus ou moins rapide, pour les températures jusqu'à — 60° ; pour les températures inférieures on ajoutait de l'anhydride carbonique solide au bain de chlore liquide. De — 34°, point d'ébullition du chlore, jusqu'à + 40°, l'opération était effectuée dans un tube cylindrique soudé par le bas à un manomètre vertical à air libre, atteignant 8 mètres de hauteur ; le cylindre recevait d'abord du mercure, puis de l'acide sulfurique, enfin le chlore liquide, après quoi on scellait à la lampe l'extrémité supérieure du réservoir. Enfin au delà de + 40° la tension était donnée par un manomètre métallique. Quant au détail opératoire, nous renvoyons au mémoire original accompagné de figures explicatives. La densité et le coefficient de dilatation étaient fournis par la dilatation du chlore liquide contenu dans un tube thermométrique de capacité connue.

Les résultats obtenus sont figurés par une courbe et résumés dans un tableau dont voici un extrait :

TEMPÉRATURE.	PRESSION.	DENSITÉ.	COEFFICIENT de dilatation moyen.
°	mm		
— 88	37,5	»	
— 80	62,5	1,6602	
— 70	118	1,6382	
— 60	210	1,6167	0,001409
— 50	350	1,5945	
— 40	560	1,5720	
— 33,6	1atm	1,5575	
— 30	1,2	1,5485	
— 20	1,84	1,5230	0,001793
— 10	2,63	1,4965	
0	3,66	1,4690	0,001978
+ 10	4,95	1,4405	
20	6,62	1,4118	0,00203
30	8,75	1,3815	0,00226
+ 40	11,50	1,3510	
+ 50	14,70	1,3170	0,00269
60	18,60	1,283	
70	23,00	1,243	0,00346
80	28,40	1,2000	
90	34,50		
100	41,70		
120	60,40		
130	71,60		
146	93,50 (Point critique.)		

Le chlore liquide se solidifie d'après M. Olszewski à — 102°.

Couleur. — Le chlore liquide absorbe la totalité des radiations violettes et bleues; les rayons rouges, orangés, jaunes, verts ne subissent aucune absorption. ED. W.

Sur un sulfocarbure de platine; P. SCHÜTZENBERGER (*C. R.* 1890, t. **3**, p. 391). — Le sulfure de carbone, entraîné par un gaz inerte, tel que l'azote, est absorbé par la mousse de platine chauffée entre 400 et 450°. La mousse de platine se convertit de proche en proche en une poudre noire assez divisée. L'absorption cesse quand deux atomes de platine ont fixé 1 molécule de sulfure de carbone et la composition du produit est Pt^2S^2C.

Cette poudre noire, dense, paraît homogène au microscope. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique purs et bouillants ne l'attaquent pas. Il en est de même de l'eau régale chaude, qui est à peu près sans action. Ceci exclut l'idée d'un mélange de protosulfure de platine et de charbon, car le protosulfure de platine est

soluble dans l'eau régale. La constitution la plus probable est $C\begin{matrix}\diagup Pt=S\\ \diagdown Pt=S\end{matrix}$.

Ce corps, chauffé au-dessous du rouge dans l'oxygène, brûle avec incandescence en donnant du platine, de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Cette réaction est tellement nette qu'elle pourrait servir pour absorber ou même doser le sulfure de carbone dans un gaz exempt d'oxygène. P. A.

Sur une nouvelle série de combinaisons ammoniacales du ruthénium, dérivées du chlorure nitrosé; A. JOLY (*C. R.* 1890, t. **111**, p. 969). — Le chlorure de ruthénium nitrosé $RuAzOCl^3$, peut être transformé par l'ammoniaque dissoute en un chlorure d'une base ammoniacale $Ru.AzO.OH.4AzH^3.Cl^2$. La dissolution de ce chlorure dans l'acide chlorhydrique, évaporée à chaud, se trouble et laisse déposer une poudre rose très peu soluble dans l'eau, qui, redissoute dans l'eau bouillante, donne par refroidissement de petits cristaux orangés très denses. Ces cristaux ne perdent rien à l'étuve et ont pour composition

$$RuAzO.4AzH^3.Cl^3.$$

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique donnent des composés de même formule.

La dissolution du chlorure donne avec le chlorure de platine un précipité cristallin très dense $Ru.AzO.4AzH^3.Cl^3.PtCl^4$.

Les eaux-mères de la cristallisation du chlorure en Cl^3 laissent déposer par évaporation spontanée de longs prismes rouges ou jaune orangé suivant leur épaisseur. La dissolution de ces cristaux est acide au méthyle-orange, tandis que celle du chlorure en Cl^3 est neutre. Et cependant les deux corps ont la même formule brute; en faisant abstraction de $2H^2O$ pour les prismes rouges, on peut envisager ceux-ci comme un chlorhydrate de chlorure en $OH\ Cl^2$ tel que

$$Ru.AzO.4AzH^3.OH.Cl^2.HCl + H^2O.$$

Chauffé à l'étuve, ce corps perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique et se transforme partiellement en chlorure en Cl^3. Par évaporation à sec, la transformation est totale.

Avec le chlorure de platine, on a

$$Ru.AzO.4AzH^3.OH.Cl^2.PtCl^4.$$

Par double décomposition avec l'azotate d'argent, le chlorure en Cl^3 donne

$$Ru.AzO.4AzH^3.(AzO^3)^3.$$

Ce même composé se forme par évaporation à sec d'un des chlorures avec un excès d'acide azotique.

Si on évapore le chlorure en $OH.Cl^2$ ou en Cl^3 avec un léger excès d'acide sulfurique, et que l'on laisse cristalliser le produit de cette réaction en milieu acide, on obtient un sel acide en petites aiguilles jaunes ou jaune orangé

$$4(Ru.AzO.4AzH^3)6SO^4 + SO^4H^2 + Aq.$$

Ce sel se décompose en présence d'une petite quantité d'eau froide en un résidu rose chair, soluble seulement dans l'eau bouillante : cette dissolution est neutre au méthylorange, et abandonne par refroidissement de fines aiguilles nacrées du sel

$$2(Ru.AzO.4AzH^3).3SO^4 + 10H^2O.$$

La dissolution de ce sel, soumise à une ébullition prolongée, laisse déposer un nouveau sulfate, qui se rapporte à la série des chlorures en $OH.X^2$.

Tous ces composés donnent, en liqueur ammoniacale, le chlorure en $OH.Cl^2$, et les azotate, sulfate, correspondants. Chauffés avec une dissolution de potasse, ils perdent leur ammoniaque et forment l'oxyde nitrosé $Ru.AzO(OH)^3$ dissous dans l'excès d'alcali, et cette liqueur alcaline, saturée par l'acide chlorhydrique, reproduit le chlorure double $Ru.AzO.Cl^3.2KCl$. Ces exemples montrent avec quelle énergie le groupement AzO reste fixé au ruthénium.

C. A.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide azotique sur l'éther méthényltricarbonique; A.-P.-N. FRANCHIMONT et **E.-A. KLOBBIE** (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1890, t. **9**, n° 4, p. 220). — Cet éther s'obtient en faisant agir le chloroformiate d'éthyle sur le malonate d'éthyle sodé. Il bout à 149-150° sous la pression de 27 millimètres. Il fond à 29°.

L'éther méthényltricarbonique se dissout dans l'acide azotique réel sans dégagement de chaleur. Il ne se dégage pas de gaz et,

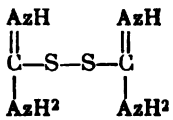
même après deux jours de chauffe, on n'observe pas trace d'oxydation. La solution, versée dans l'eau, laisse un liquide huileux ayant la composition du dérivé nitré $AzO^2C(CO^2C^2H^5)^3$. R. C.

Action de l'acide azotique sur les acides méthane-di- et trisulfonique; A.-P.-N. FRANCHIMONT et **E.-A. KLOBBIE** (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1890, t. **9**, n° 4, p. 223). — L'acide méthanedisulfonique, dont on connaît le dérivé nitré, ne réagit pas avec l'acide azotique réel. Le sel de potassium de cet acide méthanedisulfonique, évaporé avec de l'acide azotique réel au bain-marie, restait complètement inattaqué.

Il en est de même pour le sel de potassium de l'acide méthanetricarbonique. R. C.

Recherches sur la constitution de la sulfo-urée; L. STORCH (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 452-472). — L'oxydation de la sulfo-urée en liqueur acide et à basse température (au voisinage de 0°) fournit un composé très instable, formant avec l'acide nitrique un sel peu soluble, cristallisé en petits prismes incolores, ayant pour composition $CH^3Az^2S.AzO^3H$, ou plutôt $(CH^3Az^2S)^2(AzO^3H)^2$. Ce nitrate est insoluble dans l'alcool et dans les acides, légèrement soluble dans l'eau. Il se décompose spontanément au bout de quelque temps, même en présence de l'eau, avec dépôt de soufre et formation d'acides cyanhydrique et sulfocyanique ; l'acide nitrique concentré l'oxyde à la température ordinaire avec formation d'acide sulfurique. Sa solution aqueuse présente les réactions suivantes : chlorure ferrique, sulfate de cuivre, rien ; nitrate d'argent, rien à froid, formation de sulfure d'argent si l'on chauffe doucement ou si l'on ajoute de l'ammoniaque; oxyde mercurique, rien; en présence d'ammoniaque, formation lente de sulfure mercurique; alcalis, acétate de sodium, formation rapide de sulfure alcalin.

La base combinée à l'acide nitrique dans le sel précédent aurait, d'après l'auteur, la constitution



et par suite la sulfo-urée elle-même devrait être représentée par le schéma

$$AzH{=}C{<}^{SH}_{AzH^2}.$$

Le disulfure, dont on vient de décrire le nitrate, peut être pré-

paré lorsqu'on oxyde la sulfo-urée par : une solution d'iode, le permanganate en présence des acides sulfurique ou nitrique, un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, un mélange de nitrite de sodium et d'acide nitrique, un mélange d'acide nitrique et d'eau oxygénée, un mélange d'eau oxygénée et d'acide tartrique ou d'acide oxalique.

Avec ce dernier oxydant (acide oxalique et eau oxygénée) on obtient directement un *oxalate* $C^2H^6Az^4S^2.2C^2H^2O^4.2H^2O$ en petites aiguilles peu solubles dans l'eau. Ce sel est plus stable que le nitrate et peut être conservé à l'état sec. Il se décompose à 60-65° en présence de l'eau, avec dépôt de soufre et sans dégagement gazeux. Il paraît se dissocier par simple dissolution dans l'eau.

AD. F.

Sur la formation du propionate de zinc par l'action de l'acide carbonique sur le zinc-éthyle ; R. SCHMITT [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 568]. — Lorsqu'on chauffe à 150-160° dans un autoclave un mélange de zinc-éthyle et d'acide carbonique liquide, on obtient une masse jaunâtre solide, formée par un mélange de diéthylcétone, de carbonate et de propionate de zinc. Il se produit donc simultanément les deux réactions :

$$Zn(C^2H^5)^2 + 2CO^2 = (C^3H^5O^2)^2Zn,$$

$$(C^3H^5O^2)Zn = CO^3Zn + CO(C^2H^5)^2.$$

Au lieu du zinc-éthyle, on peut employer dans cette préparation un mélange d'iodure d'éthyle et de zinc, à la condition d'opérer à 160-180°.

AD. F.

Action du sodium sur l'acétone ; P.-C. FREER [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 470-473]. — Le sodium réagit vivement sur l'acétone, à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène et formation d'un dérivé métallique, blanc, assez instable. Il convient, pour isoler ce dérivé, de verser peu à peu un mélange d'acétone et d'éther absolu sur du sodium finement divisé et préalablement recouvert d'éther absolu. La réaction s'accomplit alors sans élévation de température, et l'on peut isoler le dérivé sodé sous la forme de flocons blancs, s'altérant rapidement à l'air, et ayant pour formule $CH^3\text{-}COCH^2.Na$. Traité par l'acide chlorhydrique dilué, ce corps régénère l'acétone.

Les eaux-mères éthérées du dérivé sodé renferment de l'oxyde de mésityle, qu'on peut isoler par la distillation fractionnée.

Si l'on fait réagir le chlorocarbonate d'éthyle sur le produit brut de l'action du sodium sur l'acétone, on obtient une huile bouillant à 126-130°, qui est un mélange d'oxyde de mésityle et d'un composé $C^6H^{10}O^3$, isomérique avec l'acétylacétate d'éthyle : on peut séparer ces deux corps au moyen de la phénylhydrazine, qui ne se combine qu'avec l'oxyde de mésityle.

Purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau, dissolution dans l'éther et dessiccation sur le chlorure de calcium, le corps $C^6H^{10}O^3$ bout à 128-129°; il présente une agréable odeur de fruits. L'auteur lui attribue provisoirement la formule de structure

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}CH^2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO^2C^2H^5 \end{array}$$

AD. F.

Action du chlore sur le triméthylène; G. GUSTAVSON [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 495-501]. — Le chlore est sans réaction sur le triméthylène dans l'obscurité; il l'attaque au contraire à la lumière, et la réaction est d'autant plus violente que l'éclairage est plus vif : les produits de la réaction sont constitués uniquement par des dérivés de substitution du triméthylène, dont le plus abondant est le dichlorotriméthylène.

Le *dichlorotriméthylène* $C^3H^4Cl^2$ est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, presque insoluble dans l'eau et bouillant à 75° sous la pression de 746 millimètres. L'eau à 180-190° ne l'attaque pas sensiblement. Le sodium est sans action sur lui à 140° et le convertit à 160° en une matière jaunâtre et amorphe.

Abandonné en tube scellé à la température ordinaire et à la lumière solaire directe avec un molécule de brome, le dichlorotriméthylène se convertit peu à peu en un produit d'addition, le *dibromure de dichlorotriméthylène*, $C^3H^4Cl^2Br^2$, liquide incolore, bouillant à 203-207° sous la pression de 770 millimètres.

AD. F.

Action du cyanure de potassium alcoolique sur les dérivés halogénés de l'amylène; C. HELL et M. WILDERMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3210-3216). — On sait que la transformation en nitriles des dibromures alcooliques biprimaires, par l'action du cyanure de potassium en solution alcoolique, donne de bien meilleurs résultats que celles des bromures bisecondaires ou primaires-secondaires; ces derniers four-

nissent en effet une notable proportion de matières humiques. La formation de ces matières humiques est due à la décomposition d'une partie du bromure par le cyanure de potassium, avec perte d'acide bromhydrique, ce dernier acide mettant en liberté une quantité équivalente d'acide cyanhydrique qui fournit à son tour des produits humiques (acides azulmique et protazulmique). Cette interprétation repose sur les faits suivants : d'une part le chlorure d'amylène est beaucoup plus stable que le bromure vis-à-vis du cyanure de potassium alcoolique, qui ne l'attaque qu'à 180°, en donnant deux nitriles, dont la saponification par l'acide chlorhydrique fournit l'acide triméthylsuccinique, avec une petite quantité d'un acide sirupeux, c'est-à-dire les mêmes produits que le bromure d'amylène, mais avec de meilleurs rendements; d'autre part, il suffit d'ajouter au mélange de chlorure d'amylène et de cyanure de potassium une trace d'acide chlorhydrique pour voir la réaction s'accomplir à la température du bain-marie, mais avec formation d'une forte proportion de matières humiques et diminution corrélative de la quantité des nitriles formés.

Si, au lieu d'employer le bromure d'amylène, on fait réagir sur cyanure de potassium le tribromopentane liquide, on observe qu'il ne se fait pas de matières humiques, et on obtient comme produit de la réaction un nitrile, dont la saponification fournit l'acide triméthylsuccinique bibasique, c'est-à-dire le même produit que donne le bromure d'amylène: il se fait en même temps une trace d'un acide cristallisable, soluble dans l'éther, fusible à 96-97°, dont la formule n'a pu être établie faute de matière. Les auteurs expliquent la formation de cet acide bibasique au moyen d'un composé tribromé, en admettant que le tribromopropane a pour constitution $(CH^3)^2CBr\text{-}CBr^2\text{-}CH^3$; celui-ci donnerait, par l'action du cyanure de potassium, le trinitrile $(CH^3)^2C(CAz)\text{-}C(CAz)^2\text{-}CH^3$; mais l'acide résultant de la saponification de ce dernier, renfermant 2 carboxyles unis au même atome de carbone, perdrait 1 molécule d'acide carbonique au moment même de sa formation pendant la saponification du nitrile, et fournirait ainsi l'acide triméthylsuccinique $(CH^3)^2C(CO^2H)\text{-}CH(CO^2H)\text{-}CH^3$. AD. F.

Contribution à l'histoire des bases éthylémiques. Propriétés de la diéthylènediamine; A.-W. de HOFMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3297-3303). — L'auteur a isolé à l'état de pureté une certaine quantité de diéthylène-diamine préparée en même temps que l'éthylène-diamine, par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure ou sur le bromure d'éthylène. Cette

base a une grande tendance à former un hydrate, et, même après dessiccation sur la potasse fondue, elle retient une certaine quantité d'eau, qu'on ne parvient à éliminer que par un traitement au sodium à la température du bain-marie. Ainsi purifiée, la diéthylène-diamine bout à 145-146°; elle se prend par le refroidissement en petites lamelles chatoyantes fusibles à 104°, déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther; sa solution alcoolique n'est pas précipitée par l'éther. Elle se carbonate très rapidement au contact de l'air.

Le *chlorhydrate* $C^4H^{10}Az^2.2HCl$ cristallise en lamelles tétragonales; il forme avec le chlorure de platine un sel double renfermant $C^4H^{10}Az^2.2HCl.PtCl^4$. L'iodure double de bismuth et de potassium donne dans les solutions de la base un précipité cristallin d'un rouge écarlate.

Le *dérivé benzoylé* $C^4H^8Az^2(C^7H^5O)^2$ forme des cristaux rhombiques transparents fusibles à 191°.

La comparaison directe a montré la complète identité de l'éthylène-diamine avec un produit commercial, désigné il y a quelques années sous le nom de *spermine*, et appelé aujourd'hui *pipérazidine*. Quant à l'*éthylène-imine* de MM. Ladenburg et Abel, qu répond également à la formule $C^4H^{10}Az^2$, elle n'a jamais été comparée directement avec l'éthylène-diamine; mais elle paraît différer de cette base par quelques-unes de ses propriétés, et notamment par son point de fusion, qui est situé à 159-163° d'après MM. Ladenburg et Abel. AD. F.

Sur quelques dérivés de l'acide mélidoacétique; R. KRÜGER [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 473-495].— On prépare l'acide mélidoacétique, d'après la méthode indiquée par M. Drechsel [*Bull.* (2), t. **24**, p. 471], en chauffant dans un appareil à reflux un mélange d'éthylate de sodium, de cyanamide, d'éther et de monochloracétate d'éthyle; on reprend le produit par la soude et on précipite par l'acide acétique; on redissout l'acide dans un excès d'acide chlorhydrique concentré et on soumet cette solution à l'action du gaz chlorhydrique, en refroidissant énergiquement; on obtient ainsi le chlorhydrate d'acide mélidoacétique, que l'on décompose à chaud par l'ammoniaque; on obtient finalement de petites aiguilles blanches, déjà décrites par M. Drechsel.

Le *sel de potassium* est une poudre cristalline blanche, presque insoluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau.

Le *sel de sodium* est semblable au précédent.

Le *sel de calcium* est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse sous la forme de flocons blancs, qui deviennent peu à peu cristallins.

Le *sel de baryum* est une poudre blanche, cristalline, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Chauffé avec un excès d'eau de baryte dans un appareil à reflux, l'acide mélidoacétique perd de l'ammoniaque et se convertit en un nouvel acide, l'acide *ammélidoacétique*, suivant l'équation :

$$CH^2(C^3H^5Az^6)CO^2H + 2H^2O = 2AzH^3 + CH^2(C^3H^3AzO^2)CO^2H.$$

On isole le nouvel acide en éliminant la baryte par l'acide sulfurique et en évaporant la liqueur à cristallisation ; il se présente en lamelles ortho- ou clinorhombiques, très solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool.

L'*ammélidoacétate de cuivre* $(C^5H^5Az^4O^4)^2Cu.6H^2O$ cristallise en petites lamelles orthorhombiques d'un bleu foncé, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, l'acide acétique et les acides minéraux.

Le *sel d'argent* est un précipité cristallin, insoluble dans l'eau, ayant pour composition $C^5H^5Az^4O^4Ag + C^5H^4O^4Ag^2 + 1.5H^2O$.

Le *sel de plomb* $C^5H^4Az^4O^4Pb$ forme de beaux cristaux incolores, insolubles dans l'eau, même à l'ébullition.

Le *sel de baryum* cristallise en belles lamelles rhombiques, solubles dans un grand excès d'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide et dans les acides étendus, et ayant pour composition $(C^5H^5Az^4O^4)^2Ba + 2C^5H^4O^4Ba + 8H^2O$.

Le *sel de strontium* $(C^5H^5Az^4O^4)^2Sr + 4H^2O$ forme de belles lamelles, ortho- ou clinorhombiques, solubles dans l'eau bouillante et dans l'acide chlorhydrique concentré et froid.

Le *sel de calcium*, préparé en traitant une solution bouillante d'acide ammélidoacétique par de la chaux jusqu'à réaction alcaline faible, précipitant l'excès de chaux par l'acide carbonique et évaporant à cristallisation, est semblable, comme aspect, au sel barytique ; il paraît formé par un mélange des deux composés $(C^5H^5Az^4O^4)^2Ca + 4H^2O$ et $C^5H^4Az^4O^4Ca$: ces deux sels peuvent être préparés à l'état cristallin en opérant avec certaines précautions.

Le *sel de sodium* $C^5H^5Az^4O^4Na + 2H^2O$ cristallise en belles lamelles blanches et soyeuses, solubles dans l'eau, à froid et à chaud.

Le *sel de potassium* $C^5H^5Az^4O^4K + 2H^2O$ est semblable au sel de sodium.

Le *sel d'ammonium* $C^5H^5Az^4O^4.AzH^4 + 2H^2O$ forme des cristaux solubles dans l'eau.

Chauffé pendant quelques heures à 180° avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide mélidoacétique se convertit en acide *cyanuro-acétique*, suivant l'équation :

$$C^5H^8Az^6O^2 + 3H^2O = C^5H^5Az^3O^5 + 3AzH^3.$$

Ce composé est très soluble dans l'eau et cristallise en prismes ou en aiguilles renfermant 1 molécule d'eau.

Le *sel de cuivre* $(C^5H^4Az^3O^5)^2Cu + 2H^2O$ cristallise en lamelles rhombiques transparentes, d'un bleu pâle.

Le *sel d'argent* $C^5H^2Az^3O^5Ag^3 + H^2O$ forme des flocons qui deviennent cristallins par ébullition avec l'eau.

Le *sel de baryum* $C^5H^3Az^3O^5Ba + 2H^2O$ se présente en petits cristaux à peu près insolubles dans l'eau, même bouillante.

Le *sel de potassium* $C^5H^4Az^3O^5K + H^2O$ est en aiguilles rhombiques ou quadratiques, solubles dans l'eau.

L'*éther éthylique* $C^5H^4Az^3O^5.C^2H^5$, obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent, forme de belles aiguilles soyeuses, qui fondent à 208°, et se solidifient par refroidissement à 195°.

L'acide cyanuro-acétique peut être préparé par l'action de l'acide monochloroacétique (3 gr.) sur l'acide cyanurique (4 gr.) en présence de potasse (5gr,1) et de l'eau; on fait bouillir jusqu'à disparition de l'acide monochloracétique, puis on précipite à l'état de sel d'argent; on décompose celui-ci par l'acide chlorhydrique et on évapore la liqueur à cristallisation. AD. F.

Sur le γ-chlorobutyronitrile; S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2489). — *γ-chlorobutyronitrile et sulfocyanate de potassium.* — On fait bouillir pendant deux heures 40 grammes de sulfocyanate de potassium dissous dans 240 centimètres cubes d'alcool à 96 0/0 avec 40 grammes de chlorobutyronitrile [V. Henry, (2) t. **45**, p. 341]; l'addition d'eau au liquide débarrassé d'alcool détermine la séparation d'une couche huileuse surnageante, qu'on distille dans le vide. Ce nouveau corps bout à 195° sous la pression de 30 à 40 millimètres, à 220° sous la pression de 110 à 120 millimètres; c'est un liquide presque inodore, jaunâtre, qui répond à la formule $CAz.CH^2.CH^2.CH^2.SCAz$ du *γ-sulfocyanobutyronitrile.*

Si l'on verse peu à peu ce corps dans l'acide sulfurique concentré (5 gr. pour 20cc d'acide), en ayant soin de refroidir la masse, de manière que la température ne dépasse pas 25-30° et d'opérer

dans un vase spacieux, on observe un dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux. En versant le produit de la réaction dans l'eau, le neutralisant par l'ammoniaque et évaporant jusqu'à cristallisation commençante, on obtient par refroidissement une masse cristalline, qu'on purifie en la lavant à l'eau froide et la faisant recristalliser dans l'eau bouillante. Les aiguilles ainsi obtenues, fusibles à 166-167°, répondent à la formule de la γ-*dithiobutyramide* $AzH^2CO.CH^2.CH^2.CH^2S.SCH^2.CH^2.CH^2COAzH^2=C^8H^{16}Az^2S^2O^2$.

Il se forme probablement, comme produits intermédiaires, une combinaison mercaptique, comme l'expriment les deux équations suivantes :

$$CAz.C^3H^6.SCAz + 3H^2O = AzH^3 + CO^2 + AzH^2CO.C^3H^6.SH\,;$$

$$2AzH^2CO.C^3H^6.SH + SO^3 = H^2O + SO^2 + (AzH^2CO.C^3H^6.S)^2.$$

Bouillie pendant trois quarts d'heure avec de l'acide chlorhydrique concentré (1 gr. et 5cc d'acide), cette amide se transforme en acide γ-*dithiodibutyrique* $(CO^2H.C^3H^6.S)^2$, qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles fusibles à 108-109°.

γ-*Chlorobutyronitrile et sulfhydrate de potassium.*— Lorsqu'on chauffe pendant une heure 2 grammes de γ-chlorobutyronitrile avec 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse (quatre fois plus concentrée que la potasse normale) saturée d'hydrogène sulfuré, on obtient un liquide rouge foncé, qui se prend en masse en devenant froid. On lave la masse cristalline à l'alcool froid, puis à l'eau bouillante. On a ainsi de belles aiguilles rouges, solubles dans l'alcool chaud et la benzine, fusibles à 113-114°, répondant à la formule $C^8H^{10}S^3$. Ce corps se forme d'après l'équation :

$$2C^4H^6AzCl + 3H^2S = 2AzH^3 + 2HCl + C^8H^{10}S^3.$$

Il fixe l'iodure de méthyle en donnant un corps rouge brun, soluble dans l'alcool chaud $C^8H^{10}S^3.CH^3I$, qui fond à 103-104°; il a donc très probablement la constitution d'un sulfure $S<\begin{matrix}C^4H^5S\\C^4H^5S\end{matrix}$.

γ-*chlorobutyronitrile et sulfure de potassium.* — En chauffant pendant un quart d'heure au bain-marie 5 grammes de chlorobutyronitrile avec 7 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux de potasse alcoolique et de potasse alcoolique saturée d'hydrogène sulfuré, en chassant l'alcool et additionnant le résidu d'eau, on obtient une huile lourde, qui distille au-dessus de 300°, et répond à la formule du γ-*thiodibutyronitrile* $S(C^3H^6CAz)^2$. En chauffant ce nitrile (4 gr.) pendant une demi-heure avec de l'acide chlorhydrique

fumant (16°c), on obtient, après évaporation au bain-marie, une masse cristalline, qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait recristalliser dans l'eau chaude. Le corps ainsi obtenu fond à 99°; c'est l'acide γ-*thiodibutyrique* $S(C^3H^6.CO^2H)^2$. A. FB.

Oxydation du méthyléthyléthylèneglycol symétrique; H. de PECHMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2427). — Le méthyléthylglycol est oxydé par le brome suivant l'équation :

$$CH^3.CHOH.CHOH.C^2H^5 + 4Br = CH^3.CO.CO.C^2H^5 + 4HBr.$$

Il suffit d'exposer le glycol avec de l'eau de brome au soleil. Le liquide jaune obtenu présente l'odeur caractéristique des dicétones. On le débarrasse de l'excès de brome par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfureux, et on le distille, après l'avoir additionné de sel marin. L'acétylpropionyle obtenu donne, avec la phénylhydrazine, une osazone fusible à 166-167°. A. FB.

Constitution de l'α-dibromhydrine; O. ASCHAN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1826). — Le mode d'obtention de la β-dibromhydrine, qu'on prépare en partant de l'alcool allylique, en indique clairement la constitution. Il n'en est pas de même de l'α-bromhydrine, qui se rapproche d'ailleurs beaucoup du dérivé β par toutes ses propriétés physiques. L'auteur s'est proposé d'étudier comparativement un certain nombre de dérivés de ces deux corps, pour arriver à déterminer quelle est la constitution de l'α-bromhydrine.

Après avoir préparé ce dernier corps par l'action du brome sur la glycérine, en présence du phosphore rouge, il s'est occupé d'obtenir les éthers acétiques des deux bromhydrines. Avec l'α-dibromhydrine, la réaction avec l'anhydride acétique se produit à froid, lorsqu'on mélange les deux corps à poids égaux; avec la combinaison β, il faut chauffer pendant une heure à 120°. On purifie les deux éthers par la distillation fractionnée.

L'*acéto-α-dibromhydrine* est un liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur éthérée, bouillant à 227-228°; sa densité à 16° est 1,8248. Elle se colore en brun à la lumière. Le dérivé β présente exactement les mêmes propriétés.

Les deux dibromhydrines se dissolvent à froid dans deux fois leur volume d'acide nitrique de densité 1.5. Au bout de quelques minutes, on obtient, avec la combinaison β, une huile, qu'on n'obtient qu'au bout de douze heures et en présence d'eau, avec la combinaison α. Dans le second cas, l'huile renferme des produits d'oxy-

dation de l'α-dibromhydrine, et se décompose par la distillation dans le vide, tandis que la combinaison β bout à 106-107° sous la pression de 26 millimètres; elle répond à la formule $C^3H^5Br^2AzO^3$.

On sait, par les recherches de Tollens et Münden (*Lieb. Ann.*, t. **167**, p. 222), que la β-dibromhydrine, traitée à chaud par l'acide nitrique, fournit l'acide α-β-dibromopropionique. Si l'α-dibromhydrine est, comme on l'admet, un alcool dibromisopropylique symétrique, elle doit fournir, dans les mêmes conditions, de la dibromacétone ou des produits d'oxydation.

En chauffant pendant dix heures au bain-marie, dans une cornue, 50 grammes d'α-dibromhydrine avec 100 grammes d'acide nitrique de densité 1,48, on obtient quelques grammes d'un liquide huileux; il a distillé une huile épaisse, noire, que surnage de l'acide azotique. On dissout l'huile dans l'éther, on lave la solution au carbonate de sodium, et on distille l'éther après avoir séché le liquide sur du chlorure de calcium. Il reste un liquide lourd, peu coloré, qui se décompose par la distillation dans le vide. C'est un carbure nitré, qui fournit une combinaison avec la potasse lorsqu'on traite sa solution alcoolique par une solution de potasse dans l'alcool absolu. On obtient ainsi un précipité jaunâtre, qui cristallise bien dans l'eau bouillante, et qui répond à la formule $CKBr(AzO^2)^2$. Ce corps détone lorsqu'on le chauffe brusquement; il se décompose vers 200° lorsqu'on le chauffe lentement. Le corps nitré, que les acides étendus en séparent, se décompose lentement avec dégagement de gaz. Toutes ces propriétés montrent qu'on a affaire au *bromodinitrométhane*, déjà décrit par Kachler et Spitzer. Il est probable qu'il provient de la dibromacétone formée tout d'abord.

L'huile épaisse qui, ainsi qu'on l'a dit plus haut, reste dans la cornue après cristallisation, est presque intégralement soluble dans l'eau. La solution, évaporée au bain-marie, laisse comme résidu un liquide qui, abandonné dans l'air sec, fournit des cristaux fondant après purification à 47° et déliquescents. Ce corps bromé n'est autre que l'acide *monobromacétique*. Il ne se forme, dans l'oxydation de l'α-dibromhydrine, aucune trace d'acide α-β-dibromopropionique; l'acide monobromacétique est d'ailleurs produit en petite quantité. Avec la β-dibromhydrine, on obtient au contraire, par oxydation, presque uniquement l'acide α-β-dibromopropionique.

Lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique l'α-dichlorhydrine pure, préparée avec l'épichlorhydrine, on obtient une quantité notable d'acide monochloracétique et une faible quantité de la combinaison

du chlorodinitrométhane avec la potasse, combinaison qui présente les mêmes propriétés que le dérivé bromé décrit plus haut.

A. FB.

Sur les transpositions moléculaires dans la série allylique; O. ASCHAN (*D. ch.* G., t. **23**, p. 1831). — Lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium de l'α-dibromhydrine, ainsi que l'auteur l'a fait, ou de l'α-dichlorhydrine, comme l'ont fait Hübner et Müller, et Tornoë, on n'obtient guère que de l'alcool allylique. L'auteur a repris l'étude des produits de cette réaction, en cherchant à expliquer la non-formation d'alcool triméthylénique.

Il remarque d'abord qu'il arrive souvent, lorsqu'on distille de grandes quantités d'α-dibromhydrine, qu'il se produit une décomposition partielle de ce corps, qui bout à 208-210°, et qu'il passe à 195-200° une huile brune, lourde; après plusieurs fractionnements, cette huile bout à 138-140°, et présente toutes les propriétés de l'épibromhydrine, en particulier celle de se combiner avec les acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés, en fournissant de l'α-chlorobromhydrine bouillant à 197° ou de l'α-dibromhydrine. Il se forme en même temps, pendant la distillation, une petite quantité d'acroléine. Cette décomposition de l'α-dibromhydrine est exprimée par les formules :

$$C^3H^6Br^2O = C^3H^5BrO + HBr,$$

$$C^3H^6Br^2O = C^3H^4O + 2HBr.$$

Lorsque, au lieu de traiter l'α-dibromhydrine par le sodium, on traite par ce métal, en présence d'éther, l'acétate d'α-dibromhydrine pur, en ayant soin que la température du mélange ne s'élève jamais assez pour que l'éther entre en ébullition, on obtient, comme produits de la réaction, deux liquides bouillant : l'un à 79-100°, qui est un mélange d'acétate d'allyle et d'alcool allylique; l'autre à 134-138°, qui est de l'épibromhydrine. Ces produits ne se forment qu'en quantité relativement faible; on retrouve, en outre, et en quantité prédominante, une série de composés mal définis, qui attestent la complexité de la réaction.

L'auteur a constaté également la formation d'épibromhydrine, à côté de l'alcool allylique, dans l'action du sodium sur l'α-dibromhydrine, et l'explique par les deux équations suivantes :

$$CH^2Br\text{-}CH.OH\text{-}CH^2Br + Na = CH^2Br\text{-}CH.ONa\text{-}CH^2Br + H,$$

$$CH^2Br\text{-}CH.ONa\text{-}CH^2Br = NaBr + \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH^2\text{-}CH}\text{-}CH^2Br.$$

La formation d'épichlorhydrine dans l'action du sodium sur l'α-dichlorhydrine ne semble pas douteuse; Tornoë a constaté sa présence dans les produits de l'action de l'amalgame de sodium.

La formation ainsi établie de l'épibromhydrine explique que le sodium, en agissant sur l'α-dibromhydrine, ne puisse pas donner lieu à la production d'alcool triméthylénique. L'auteur s'est proposé, en outre, de voir par quel mécanisme l'épibromhydrine se transforme en alcool allylique. En se fondant sur les analogies qui existent dans la science et sur la présence inévitable de traces d'eau dans les produits qui réagissent, il admet que le sodium enlève du brome à l'épibromhydrine, pour produire de l'acroléine:

$$CH^2Br\text{-}\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{CH}}\text{-}CH^2 + Na = NaBr + CH^2{=}\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{C}}\text{-}CH^2 + H.$$

L'hydrogène mis en liberté dans cette réaction, et celui qui a été mis en liberté dans la première phase indiquée plus haut, transformerait ensuite cette acroléine en alcool allylique :

$$CH^2{=}\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{C}}\text{-}CH^2 + H^2 = CH^2{=}CH\text{-}CH^2OH.$$

A. FB.

Sur l'acide triméthylacétique; S. REFORMATZKY (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1594). — En essayant de préparer de l'acide monobromotriméthylacétique, l'auteur a reconnu que l'acide triméthylacétique ne peut être bromé, le brome le décomposant en donnant lieu à la formation de carbures. L'acide triméthylacétique employé a été préparé par la méthode de MM. Friedel et Silva, en oxydant par le bichromate de potassium la pinacoline obtenue en traitant l'hydrate de pinacone par l'acide sulfurique étendu. La portion de l'acide ainsi préparé qui bout à 155-168° a été traitée par le brome et le phosphore rouge. En versant le produit de la réaction dans l'alcool, on obtient une huile qui est composée en majeure partie d'acide triméthylacétique et qui ne renferme en outre qu'une petite quantité de corps à points d'ébullition plus élevés, qui ne sont que des carbures bromés.

L'auteur a alors essayé l'action du brome sur le chlorure de l'acide triméthylacétique $(CH^3)^3\text{-}C\text{-}COCl$, préparé par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide. Ce chlorure bout à 100-110°. On chauffe $3^{gr},3$ de ce corps avec $4^{gr},7$ de brome, en tubes scellés, jusqu'à ce que tout le brome ait disparu. On n'obtient ainsi qu'un mélange de carbures bromés, avec de l'acide triméthylacétique et

une très petite quantité d'une huile bromée renfermant 2.13 0/0 de brome. A. FB.

Sur les combinaisons des amines tertiaires avec l'acide acétique et ses homologues; J.-A. GARDNER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1587). — Lorsqu'on distille diverses bases : pyridine, picoline, quinoléine, diméthylaniline, aniline, triéthylamine, avec de l'acide acétique, on obtient des liquides à points d'ébullition constant et plus élevé que celui des corps mélangés, doués d'une réaction acide, miscibles à l'eau en toutes proportions, que les alcalis décomposent en mettant la base en liberté et qui doivent être envisagés, non comme des acétates simples, mais comme des combinaisons plus ou moins complexes. Les combinaisons que fournissent la pyridine, la picoline et la triéthylamine se décomposent légèrement pendant la distillation ; celles que donnent les trois autres bases sont entièrement décomposées. L'auteur a étudié quelques-unes de ces combinaisons.

Pyridine et acide acétique. — La fraction de la pyridine commerciale, qui bout à 116-126° et qui renferme environ 25 0/0 de picoline, a été d'abord oxydée par le permanganate de potassium en solution alcaline, pour détruire cette picoline. Puis la pyridine, distillée dans un courant de vapeur d'eau, est traitée par l'acide chlorhydrique; on évapore à sec, on met la pyridine en liberté par la potasse, on sèche cette pyridine sur le carbonate de potassium fondu, et on distille, en recueillant la portion qui bout à 117-118°.

On distille un mélange de 32 grammes de cette pyridine pure avec 97 grammes d'acide acétique cristallisable. La majeure partie du produit passe à 138-141°, et bout à 139-140° après une rectification.

Ce liquide est incolore et miscible en toutes proportions à l'eau, l'alcool et l'éther. Il renferme 2 molécules de base pour 3 molécules d'acide; son point d'ébullition est aussi peu élevé parce qu'en bouillant il se dissocie en ses éléments, qui se recombinent par le refroidissement.

Picoline et acide acétique. — La picoline sèche, bouillant à 133-135°, se combine également à l'acide acétique dans le rapport de 2 molécules à 3. La combinaison bout à 145-148°, et se dissocie aussi en bouillant.

Triéthylamine et acide acétique.— 7gr,5 de triéthylamine, bouillant à 89°, distillés avec 13gr,3 d'acide acétique, fournissent un produit qui distille en majeure partie à 162°. C'est un liquide épais, qui se dissocie en bouillant, et qui correspond à la combinaison de 1 molécule de base avec 4 molécules d'acide.

Pyridine et acide formique. — En distillant 25 grammes de pyridine avec 44 grammes d'acide formique on obtient un liquide incolore, bouillant à 148-150°. Sous la pression de 20 millimètres, il bout à 66°. Il répond à la combinaison de 1 molécule de base avec 3 molécules d'acide, se dissocie en bouillant, est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Picoline et acide formique. — La combinaison, qui bout à 156-159°, renferme 1 molécule de base pour 3 d'acide.

Pyridine et acide propionique. — La combinaison, obtenue en distillant 10 grammes de pyridine avec 36 grammes d'acide propionique, est un liquide incolore, bouillant à 148-150°, et présentant les mêmes propriétés que les corps dont il a été question plus haut. A. FB.

Sur la diacétamide; W. HENTSCHEL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2394). — L'auteur a préparé la diacétamide en chauffant à l'ébullition pendant une demi-heure 600 grammes d'acétamide avec 250 grammes d'anhydride acétique. Au bout de ce temps, on distille tout ce qui passe jusqu'à 125°, et on distille ensuite le résidu dans le vide, en recueillant ce qui passe de 108 à 109°, sous la pression de 10 millimètres. On obtient ainsi une masse cristalline blanche, qu'on dissout dans dix fois son poids d'éther pur; on traite la solution par le gaz chlorhydrique, qui précipite l'acétamide; on filtre, et on refroidit fortement la liqueur filtrée. On obtient une masse blanche formée d'aiguilles, dont le poids s'élève à 300 grammes environ.

La diacétamide, cristallisée dans l'éther, fond à 77,5-78°; elle bout à 222°,5-223°,5 sous la pression normale, et à 108°-108°,5 sous une pression de 10 millimètres. Au lieu de purifier le produit brut de la préparation par cristallisation dans l'éther, on peut l'humecter d'eau et le faire digérer au bain-marie avec du carbonate de baryum jusqu'à ce que la masse soit bien sèche. On achève la dessiccation dans le vide et on épuise par l'éther. On obtient ainsi un corps tout à fait neutre; mais il faut éviter dans la purification la présence d'un excès d'eau.

En faisant bouillir la solution neutre de diacétamide, on la voit peu à peu devenir acide par l'acide acétique. Pendant la préparation de ce corps, il se forme une certaine quantité d'*acétonitrile*.

Action de la chaleur. — La diacétamide brûle avec une flamme pâle. Lorsqu'on la chauffe, surtout à température élevée (250°, en tube scellé), elle se décompose en acétonitrile et acide acétique; il se forme aussi de l'acétamide par suite de l'action de l'acide

acétique sur la diacétamide, et de la diacétamide, par suite de l'action acétique sur l'acétonitrile.

Action de l'eau. — Comme il a été dit plus haut, la solution aqueuse de diacétamide devient rapidement acide ; ce fait se produit même à la température ordinaire. Il se forme de l'acétamide et de l'acide acétique, dans le rapport de leurs poids moléculaires.

Action des acides. — La décomposition produite par l'eau est facilitée par la présence d'acides minéraux. L'acide azoteux transforme la diacétamide en acide acétique et nitrate d'ammonium. En présence d'acide acétique cristallisable, il se forme de l'acétamide, comme lorsque la diacétamide est chauffée seule. L'anhydride acétique est sans action.

Action de la potasse. — Mélangée avec de la potasse, la diacétamide se décompose rapidement à la température ordinaire, en donnant de l'acétamide et de l'acide acétique. L'ammoniaque est sans action.

Action du sodium. — Le mélange de diacétamide et de sodium en solution alcoolique se trouble au bout de quelques minutes à la température ordinaire ; la liqueur se prend rapidement en masse, surtout si on la porte à l'ébullition. Le corps formé est de l'acétate de sodium.

Si on chauffe une solution éthérée de diacétamide pure avec du sodium, il se forme une poudre blanche, qui n'est autre que la combinaison de diacétamide avec le sodium, $C^4H^6AzO^2Na$. Ce corps est très hygrométrique.

Méthyldiacétamide $(CH^3)(C^2H^3O)^2Az$. — On chauffe pendant deux heures en tube scellé, à 120°, la combinaison précédente avec un excès d'iodure de méthyle. La méthyldiacétamide obtenue bout à 192-193°. Elle est miscible à l'eau.

Triacétamide. — En chauffant la combinaison sodée de la diacétamide avec une solution éthérée ou benzénique de chlorure d'acétyle ou d'anhydride acétique, on obtient un mélange de diacétamide et de triacétamide, qu'on sépare par fractionnement dans le vide. La triacétamide passe d'abord, à 93-94°, sous la pression de 14 millimètres. Elle est liquide à la température ordinaire.

A. FB.

Action du brome sur les acides angélique et maléique ; R. FITTIG (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **260**, p. 1 à 40). — Ce mémoire est une réfutation d'un travail de M. Wislicenus inséré aux *Annales*, t. **250**. Nous nous contenterons de le signaler au lecteur.

ED. W.

Sur les produits d'addition halogénés des acides oléique et élaïdique; PIOTROWSKI (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2531). — *Acide dichlorostéarique* $C^{17}H^{33}Cl^2.CO^2H$. — On obtient ce corps en faisant passer un courant de chlore sec dans une solution chloroformique d'acide élaïdique. Il se forme une huile qui se solidifie lorsqu'on la refroidit fortement. Le corps obtenu cristallise dans l'alcool en lamelles nacrées, fusibles à 32°, très solubles dans tous les dissolvants usuels, sauf dans l'eau.

Le *sel de calcium* est insoluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther froid; il est donc facile de le précipiter de sa solution dans l'éther par addition d'alcool. Le *sel de baryum* a des propriétés analogues.

L'*éther méthylique*, obtenu à l'état d'huile en faisant passer du gaz chlorhydrique dans une solution de l'acide dans l'alcool méthylique, cristallise en aiguilles lorsqu'on le refroidit.

L'acide oléique fournit de même un produit d'addition chloré qui n'a pas encore été analysé.

Acide monochlorostéarique $C^{17}H^{34}Cl.CO^2H$. — On obtient des produits identiques en partant soit de l'acide élaïdique, soit de l'acide oléique. On dissout l'un de ces acides dans quatre fois son poids d'acide acétique cristallisable, et on sature de gaz chlorhydrique sec la solution refroidie à 0°. On abandonne la liqueur à elle-même pendant trois ou quatre jours; puis on l'additionne d'un grand excès d'eau. Il se sépare une huile qui se solidifie dans un mélange réfrigérant; par cristallisation dans l'alcool chaud on obtient de fines aiguilles, fusibles à 38°, très solubles dans la plupart des dissolvants, sauf l'eau. Les sels de calcium et de baryum sont analogues à ceux de l'acide dichloré.

Acide monobromostéarique $C^{17}H^{34}Br.CO^2H$. — Le produit d'addition fourni par les acides oléique et élaïdique semble ici également être le même. Il fond à 41°. A. FB.

Introduction d'halogènes dans la molécule de l'éther acéto-acétique; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2339). — On a admis pendant longtemps que le chlore et le brome, en agissant directement sur l'éther acéto-acétique, ne se substituent pas de la même manière : le premier remplacerait d'abord l'hydrogène du méthylène, le second l'hydrogène du méthyle. Schönbrodt (*Lieb. Ann.*, t. **253**, p. 168) affirme que le brome fournit un dérivé ayant la même formule que celui qu'on prépare avec le chlore; ce dérivé aurait dès lors la formule $CH^3.CO.CHBr.COOR$, et non la formule $CH^2Br.CO.CH^2.COOR$. D'après Haller et Held

(*C. R.*, t. **108**, p. 516), le chlore fournirait non pas seulement le dérivé chloré α, $CH^3.CO.CHCl.COOR$, mais encore le dérivé γ, $CH^2Cl.CO.CH^2.COOR$, et cette dernière formule est aussi celle qu'adopte Genvresse (*C. R.*, t. **107**, p. 687).

L'auteur a reconnu que l'éther chloracéto-acétique ordinaire, ou α, obtenu à froid fournit, avec la sulfo-urée ou la thiacétamide, l'amidométhylthiazolcarbonate d'éthyle ou le diméthylthiazolcarbonate d'éthyle représentés respectivement par les formules :

$$C^3AzS\begin{cases}AzH^2\\COOC^2H^5\\CH^3\end{cases},\qquad C^3AzS\begin{cases}(CH^3)^2\\COOC^2H^5\end{cases}.$$

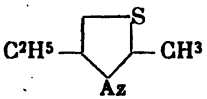
Avec le produit de bromuration directe de l'éther acéto-acétique, on obtient dans les mêmes conditions des dérivés du thiazol, isomériques avec les précédents :

$$C^3AzS\begin{cases}AzH^2\\CH^2.COOC^2H^5\\H\end{cases},\qquad C^3AzS\begin{cases}CH^3\\CH^2.COOC^2H^5\\H\end{cases}.$$

Avec le dérivé bromé de Schönbrodt, obtenu par bromuration de la combinaison cuivrique de l'éther acéto-acétique, on obtient non pas les derniers produits, mais les premiers.

Il suit de là qu'il y a deux éthers bromacéto-acétiques : celui de Schönbrodt, ayant la constitution α; l'autre, le plus anciennement connu, la constitution γ.

Par des réactions analogues, le produit de bromuration directe de l'éther méthylacéto-acétique fournit avec la thiacétamide le *méthyléthylthiazol*



il renferme donc le brome dans la position γ $CH^2Br.CO.CH<^{CH^3}_{COOR}$.

Par contre, le produit de l'action directe du chlore sur le même éther fournit dans les mêmes conditions une base isomérique avec la précédente, le *triméthylthiazol*

et doit être considéré comme ayant la constitution

$$CH^3.CO.CCl<^{CH^3}_{COOR}.$$

A. FB.

Sur la condensation de l'urée avec l'éther acétylacétique; P. ERNERT (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **258**, p. 360). — La formation de l'éther β-uramidocrotonique (*Bull.*, t. **46**, p. 360) est sans doute précédée de celle d'un composé saturé qui perd ensuite les éléments de H^2O. Cette supposition est appuyée par l'action de l'urée sur le sodium-acétylacétate d'éthyle. Lorsqu'on ajoute une solution saturée froide d'urée (1 mol.) à une solution concentrée d'*éthylate de sodium* (2 mol.) et d'éther acétylacétique (2 mol.), il se sépare après quelque temps de petites aiguilles brillantes ayant pour composition $C^{13}H^{22}Az^2O^7Na^2$, soit

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ NaO-C-AzH.CO.AzH-C.ONa & & \\ | & & | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 & & CH^2CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Ce corps est cristallisable dans l'alcool chaud, mais non dans l'eau, qui le dissout en le décomposant; il est insoluble dans l'éther. Exposé à l'air humide, il se convertit en une espèce d'empois tenant emprisonnés des cristaux d'urée. Les cristaux fondent à 165°; maintenus à 60°, ils brunissent. ED. W.

Sur l'acide triméthylènetricarbonique symétrique; E. BUCHNER et H. WITTER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2583). — L'un des auteurs a obtenu antérieurement un acide triméthylènetricarbonique symétrique, fusible à 220° (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2641), en saponifiant le produit de l'action du fumarate d'éthyle sur le diazo-acétate d'éthyle. Cet acide n'est pas attaqué par le permanganate de potassium ; l'acide bromhydrique est sans action sur lui. Il présente les plus grandes analogies avec un acide pseudo-aconitique obtenu par Schacherl [*Bull.* (2), t. **46**, p. 354], en faisant agir le bromofumarate d'éthyle sur le sodomalonate d'éthyle. Les auteurs ont repris cette réaction en se servant des éthers méthyliques; ils ont obtenu un éther tétracarbonique $C^3H^2(COOCH^3)^4$, qui fond à 85° et bout à 205-215° sous la pression de 50 millimètres. Le corps qu'on obtient en saponifiant cet éther présente toutes les propriétés de l'acide propargylènetétracarbonique; il se décompose à 196-198° en donnant un acide tricarbonique fusible à 220°, identique avec l'acide triméthylènetricarbonique symétrique. L'acide propargylènetétracarbonique de Schacherl n'est autre que l'acide triméthylènetétracarbonique 1,1,2,3.

La théorie du carbone asymétrique fait prévoir l'existence de deux acides triméthylènetricarboniques. Les auteurs ont essayé

en vain d'obtenir le second de ces acides en saponifiant le produit de l'action de l'éther diazo-acétique sur l'éther maléique ; on obtient le même corps qu'avec l'éther fumarique. Il semble cependant que ce second acide ait été obtenu par Perkin, en faisant agir le sodomalonate d'éthyle sur le dibromosuccinate d'éthyle ; il a obtenu un acide tétracarbonique $C^7H^6O^8$, qui se décompose à 95-100° en donnant un acide $C^6H^6O^6$, fusible à 150-153°. Les auteurs se proposent de reprendre cette question. A. FB.

Sur l'acide décaméthylène-dicarbonique ; H. NŒRDLINGER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2356). — Par la distillation sèche de l'huile de ricin, Krafft a obtenu un acide undécylénique $C^{11}H^{20}O^2$, auquel on doit attribuer la constitution CH^2-$CH.(CH^2)^8.CO^2H$, et qui, en fixant de l'acide bromhydrique, fournit l'acide monobromundécylénique $CH^2Br.(CH^2)^9.CO^2H$. En remplaçant le brome par le cyanogène et saponifiant le cyanure obtenu, on arrive à l'acide *décaméthylène-dicarbonique* $CO^2H.(CH^2)^{10}.CO^2H$; mais le rendement est très peu satisfaisant. L'auteur est arrivé à obtenir cet acide par une autre méthode.

Les éthers méthylique et éthylique de l'acide undécylénique sont faciles à obtenir. Le premier est un liquide incolore, doué d'une odeur de coing, insoluble dans l'eau, bouillant à 248° sous la pression de 760 millimètres, à 187°,5 sous la pression de 100 millimètres, à 159°,5 pour 50 millimètres, à 131°,5 pour 15 millimètres, à 124° pour 10 millimètres. Le second bout, dans les mêmes conditions, respectivement à 259°, 188°, 168°,5, 139°, 131°,5.

Saturés à froid par l'acide bromhydrique, ces deux éthers fournissent les éthers monobromundécyléniques correspondants, qui bouillent respectivement à 165°,5 et 171-172° sous la pression de 10 millimètres, et à 173 et 179° sous la pression de 10 millimètres. En les traitant par le cyanure de potassium et l'alcool, on les transforme en cyanures, qu'on saponifie par la potasse alcoolique. On traite le produit de la saponification par l'acide chlorhydrique, qui précipite un mélange d'acides insolubles. On les distille dans le vide, on dissout dans l'ammoniaque la portion qui passe après 230°, sous la pression de 10 millimètres, et on transforme le sel d'ammonium en sel de baryum. Ce sel est séché et lavé à l'éther, puis décomposé par l'acide acétique. En étendant d'eau la solution chaude, on obtient un précipité floconneux d'acide dicarbonique, fusible à 116-120°. On le fait recristalliser dans une très grande quantité d'eau bouillante; on obtient des lamelles fusibles à 123-124°,

qu'on rectifie dans le vide; on recueille ce qui passe à 245-248° sous la pression de 11 millimètres.

L'acide *décaméthylène-dicarbonique* pur fond à 124°,5-125°,5 ; il bout à 245° sous la pression de 10 millimètres, à 254° sous la pression de 15 millimètres. Il cristallise dans l'eau en aiguilles aplaties; il est soluble dans 891 fois son poids d'eau à 100°, dans 22 225 fois son poids d'eau à 23°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

L'auteur donne la description d'un grand nombre de sels de cet acide, et un tableau indiquant les points de fusion et d'ébullition des divers acides de la série oxalique, dont l'acide décaméthylène-dicarbonique forme le dernier terme connu jusqu'ici. A. FB.

Sur quelques dérivés du bromure d'hexadécylène $C^{16}H^{32}Br^2$; **F. KRAFFT** et **L. GROSJEAN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2352). — Pour obtenir le bromure d'hexadécylène pur, on mélange de l'hexadécylène pur avec du sulfure de carbone, et on ajoute au liquide fortement refroidi la quantité calculée de brome dissoute dans le sulfure de carbone. Il suffit d'évaporer ensuite ce dissolvant. Le bromure ainsi obtenu cristallise bien dans l'alcool ; il est incolore et fond à 13°,5; il bout à 225-227° sous la pression de 15 millimètres.

Hexadécylène-glycol $C^{16}H^{32}(OH)^2$. — On chauffe pendant six heures, au bain d'huile, 10 parties de bromure d'hexadécylène avec 11,5 parties d'acétate d'argent et 25 parties d'acide acétique ; on a soin de maintenir constamment le mélange en ébullition. On filtre et on distille l'acide acétique dans le vide; le résidu se prend en une masse cristalline de diacétate hexadécylénique; on exprime à la presse l'huile qui l'imprègne, et on le dissout dans l'alcool. L'eau précipite cet acétate sous la forme de lamelles incolores, fusibles à 55-56°. On le saponifie en le faisant bouillir pendant deux heures avec une fois et demie son poids de potasse et quinze fois son poids d'alcool. On verse le produit de la réaction dans l'eau, et on obtient le glycol à l'état de flocons, qu'on sèche dans le vide.

L'hexadécylène-glycol cristallisé dans l'alcool fond à 72-73°; cristallisé dans la ligroïne, il fond à 75-76°. Après solidification de la portion cristallisée dans la ligroïne, le point de fusion retombe à 72-73°. Ce glycol bout à 210-211° sous la pression de 9 millimètres; à 220-221°, sous la pression de 15 millimètres. L'alcool correspondant bout à 189°,5 sous la pression de 15 millimètres; la différence entre les points d'ébullition des deux homologues est donc plus faible que celle qu'on observe d'ordinaire.

Acide hexadécylène-dicarbonique $C^{16}H^{32}(CO^2H)^2$. — On chau pendant trente heures, à 160-190°, 18 grammes de bromure d'he décylène avec 15 grammes de cyanure de potassium pur 25 grammes d'alcool. On dissout le produit de la réaction dans ther, on agite la solution avec de l'eau, on distille dans le vi On saponifie pendant deux ou trois heures par la potasse alcooliq à 120-130°, tout ce qui passe à 230-280° sous la pression de 15 r limètres; on traite par l'eau et le chlorure de baryum; on pur le sel de baryum en le lavant à l'éther, et on sépare au moyen l'acide chlorhydrique un acide peu soluble dans l'eau.

Ce corps, distillé à 245-248° dans le vide (à 15^{mm}), fournit masse solide qui fond à 73-74° et présente la composition de l' hydride $C^{18}H^{32}O^3$. L'anhydride se dissout dans l'ammoniaque ét due; en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution, on sép l'acide qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 121°. Il p de l'eau et se transforme en anhydride en fondant. On peut le c sidérer comme un acide *tétradécylsuccinique*

$$CH^3.(CH^2)^{13}.CH(CO^2H).CH^2(CO^2H).$$ A. FB.

Sur l'aldéhyde myristique (II); **F. KRAFFT** (*D. G.*, t. **23**, p. 2360). — L'aldéhyde myristique [*Bull.* (3), t. p. 494] est facilement réduite par le sodium en solution alcooliq et fournit l'*alcool tétradécylique* $C^{13}H^{27}.CH^2OH$. A 1 partie d'al hyde, dissoute dans 15 parties d'alcool, on ajoute 1,2 parties sodium; après avoir distillé l'alcool, on ajoute de l'eau, qui sép l'alcool formé ; on distille ce corps dans le vide et on le purifie cristallisation dans l'alcool faible. Il fond à 38° et bout à 165-1 sous la pression de 14 millimètres.

L'aldéhyde myristique, mélangée avec un excès de bisul de sodium saturé, préalablement chauffé à 55°, et agitée a ce corps pendant quelques heures, fournit une masse cris line qui, lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther, se présente s la forme de lamelles incolores brillantes, répondant à la form $C^{13}H^{27}.CH(OH)(SO^3Na)$. La combinaison se décompose à 1 sans fondre. Avec le bisulfite de potassium, on obtient une co binaison analogue.

La *tétradécylaldoxime* $C^{13}H^{27}.CH(AzOH)$ s'obtient facilement additionnant la solution de 4 parties d'aldéhyde dans 40 parties d cool, de 2 parties de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1,5 part de carbonate de sodium. On achève la réaction en chauffant; filtre et on concentre. L'aldoxime cristallise dans la solution

froidie ; on la lave à l'eau froide et on la purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient des lamelles brillantes, fusibles à 82°.

En traitant la tétradécylaldoxime en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, en ayant soin de maintenir la liqueur acide par l'acide acétique, on obtient la *tétradécylamine*, $C^{14}H^{29}.AzH^2$, qui, après évaporation de l'alcool, est précipitée à l'état de chlorhydrate par l'addition d'acide chlorhydrique et de sel marin. Ce chlorhydrate, séché dans le vide, cristallise dans l'éther en lamelles brillantes. On obtient la même tétradécylamine dans des conditions plus favorables en réduisant par le sodium le nitrile myristique $C^{14}H^{27}Az$. Le chlorhydrate est peu soluble dans l'éther froid, très soluble dans l'alcool. En le chauffant avec de la potasse à 50 0/0, on en sépare la base, qui se solidifie à la surface de la liqueur, et qu'on purifie en la dissolvant dans l'éther et la rectifiant dans le vide. La tétradécylamine bout à 162° sous la pression de 15 millimètres ; elle fond à 37°.

En réduisant par le sodium le lauronitrile, on obtient la *dodécylamine* $C^{12}H^{25}.AzH^2$, qui fond à 27-28°, et bout à 134-135° sous la pression de 15 millimètres. Si l'on rapproche de tous ces chiffres le point d'ébullition de l'hexadécylamine, qui est situé à 187° sous la pression de 15 millimètres et son point de fusion, 45-46°, on voit que la tétradécylamine est intermédiaire entre la dodécylamine et l'hexadécylamine, aussi bien par ses propriétés physiques que par sa formule.

En traitant l'aldéhyde myristique par l'aniline et l'acide pyruvique, on arrive à produire synthétiquement l'*α-tridécylquinoléine*, d'après l'équation suivante :

$$C^{13}H^{27}.COH + CH^3.CO.CO^2H + C^6H^5.AzH^2 = C^9H^4\left\langle\begin{array}{l} Az{=}C{-}C^{13}H^{27} \\ \quad\quad\;\; | \\ C{=}CH \\ \quad\;\; | \\ CO^2H \end{array}\right. + 2H^2O + H^2.$$

On chauffe à l'ébullition 10 grammes d'aldéhyde myristique, dissous dans 30 grammes d'alcool avec 4gr,2 d'acide pyruvique, et on ajoute peu à peu 4gr,4 d'aniline étendue d'alcool. Au bout de quelques heures on chasse l'alcool et on verse le produit de la réaction dans l'eau glacée. On obtient ainsi une masse demi-solide, renfermant l'acide tridécylquinoléinecarbonique ; on la distille dans le vide, et on isole, par fractionnement du produit de la distillation, l'α-tridécylquinoléine, qui bout à 246° sous la pression de 10 millimètres. Pour la purifier, on passe par le chlorhydrate qu'on lave à l'éther froid. L'α-tridécylquinoléine fond à 31-32° ; elle cristallise en lames blanches, solubles dans l'éther et l'alcool,

insolubles dans l'eau. Le *chloroplatinate* cristallise en lamelles jaunes. Il se forme, en même temps que l'α-tridécylquinoléine, de l'alcool tétradécylique, de sorte que le rendement est très faible.

A. FB.

Sur l'acide diazo-uracilcarbonique et ses dérivés; R. BEHREND et **P. ERNERT** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **258**, p. 347-359). — Pour préparer l'acide diazo-uracilcarbonique $\begin{array}{l} AzH.CO.C.Az{=}AzOH \\ \vert \qquad\qquad \Vert \\ CO.AzH.C.COOH \end{array}$, on fait digérer l'acide uracilcarbonique avec une quantité équivalente d'azotite de sodium et assez d'eau pour dissoudre le produit. On neutralise ensuite la solution par HCl en refroidissant à 0°. Le dérivé azoïque se sépare en petites aiguilles jaune clair, renfermant de l'eau de cristallisation qu'elles ne perdent qu'en abandonnant en même temps de l'acide carbonique; aussi leur analyse n'a-t-elle pas donné de chiffres constants (2 1/2 à 4 1/2 H^2O pour $C^5H^4Az^4O^5$). Après dessiccation à 50°, le produit offre la composition du diazo-uracile $C^4H^4Az^4O^3$.

L'acide diazo-uracilcarbonique donne, par réduction, à l'aide d'une solution de chlorure stanneux, en refroidissant à 0°, l'*acide hydrazinuracilcarbonique* $C^5H^6Az^4O^4$, soit $\begin{array}{l} AzH.CO.C.AzH.AzH^2 \\ \vert \qquad\qquad \Vert \\ CO.AzH.C.COOH \end{array}$, qu'on fait digérer avec HCl concentré et qu'on fait ensuite cristalliser par refroidissement dans de l'acide chlorhydrique à 8 0/0, qui l'abandonne en croûtes cristallines incolores.

L'alcool dédouble nettement à chaud l'acide diazocarboné en CO^2 et diazo-uracile, qui cristallise avec 1 molécule C^2H^6O. Si l'on introduit l'acide dans 15 à 20 fois son poids d'alcool absolu bouillant, il se produit un vif dégagement de CO^2 et il se sépare une poudre cristalline jaune; le même produit qui a pour composition $C^6H^8Az^4O^3$ se forme aussi lentement à froid. Ce composé perd 1 molécule d'alcool à 100° et le résidu sec n'attire pas l'humidité de l'air. Traité par la potasse, il donne le sel potassique, en fines aiguilles, du diazo-uracile $C^4H^3KAz^4O^3$, que l'acide chlorhydrique transforme en *diazo-uracile* qui se sépare en petits cristaux d'un rouge rubis. On obtient plus aisément ce diazo-uracile en chauffant le composé $C^6H^8Az^4O^3$ avec de l'eau; il est alors en croûtes jaunes.

Le diazo-uracile est converti par $SnCl^2$ en *hydrazinuracile* dont le chlorhydrate $C^4H^6Az^4O^2HCl$ soluble dans l'eau est précipité par HCl concentré en lamelles incolores et brillantes. ED. W.

Formation d'acide racémique par l'oxydation d'acides non saturés ; O. DEBNER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2372). — *Oxydation de l'acide cinnaménylacrylique.* — L'acide cinnaménylacrylique employé a été préparé par la méthode de Perkin, en faisant bouillir pendant huit heures l'aldéhyde cinnamique avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sec. On dissout 10 grammes de cet acide, fusible à 165°, dans la quantité de potasse nécessaire pour avoir une liqueur neutre; on étend à 2 litres, on refroidit à 2-3°, et on ajoute peu à peu une solution refroidie de 18 grammes de permanganate de potassium dans 2 litres d'eau. Au bout de trois heures on filtre, on évapore à un quart de litre et on acidifie par l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'acide carbonique, et il se sépare de l'acide benzoïque; on traite la liqueur filtrée par du chlorure de calcium et de l'ammoniaque. Il se sépare un mélange d'oxalate et de racémate de calcium ; pour séparer ces sels, on les dissout dans l'acide chlorhydrique, on amène la solution à un demi-litre, on la fait bouillir, on la sursature par l'ammoniaque chaude, on acidifie immédiatement par l'acide acétique chaud et on filtre rapidement. L'oxalate de calcium reste sur le filtre, et la liqueur filtrée laisse déposer le racémate en beaux cristaux, renfermant $4H^2O$. La réaction se passe suivant l'équation :

$$C^6H^5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH + H^2O + O^4 = C^6H^5.CHO + COOH.CHOH.CHOH.COOH.$$

L'acide racémique, séparé du sel de calcium en passant par les sels de sodium et de plomb, fond à 200-202° ; on sait que l'acide tartrique droit fond à 135°, et l'acide tartrique inactif à 139°.

Oxydation de l'acide pipérique. — L'oxydation, conduite absolument de la même manière que celle de l'acide cinnaménylacrylique, fournit du pipéronal et de l'acide pipéronylique, de l'acide racémique, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique :

$$CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3CH{=}CH{-}CH{=}CH.COOH + H^2O + O^4 = CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3.CHO + COOH.CHOH.CHOH.COOH.$$

On n'a pas pu trouver dans ces deux réactions d'acide fumarique comme produit intermédiaire, bien que les recherches de Kekulé et Anschütz aient montré que l'oxydation par le permanganate transforme l'acide fumarique en acide racémique, l'acide maléique en acide tartrique inactif. Fittig et Mielck (*Lieb. Ann.*, t. **153**, p. 46) avaient déjà observé dans l'oxydation de l'acide pipérique par le permanganate en solution neutre la formation de pipéronal, d'acide pipéronylique, d'acide oxalique et d'acide car-

bonique; ces deux derniers acides proviennent très probablement de l'oxydation de l'acide racémique formé tout d'abord.

Oxydation de l'acide sorbique. — L'acide sorbique, oxydé de la même manière que les acides cinnaménylacrylique et pipérique, donne lieu à la production d'aldéhyde ordinaire, d'acide oxalique, d'acide carbonique et d'acide racémique. Ces faits conduisent à admettre pour l'acide sorbique la formule de constitution indiquée dans l'équation suivante :

$$CH^3-CH=CH-CH=CH.COOH + H^2O + O^4 = CH^3CHO + COOH.CHOH.CHOH.COOH.$$

A. FB.

Réduction des acides du groupe des sucres (II); **E. FISCHER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 930). — L'auteur montre dans ce mémoire la généralité de la réaction qu'il a sommairement décrite dans un mémoire antérieur [*Bull.* (3), t. **3**, p. 888], et qui permet de passer des acides du groupe des sucres aux aldéhydes correspondantes, et de réaliser ainsi la synthèse d'un grand nombre de sucres.

La réaction ne se produit pas avec l'acide libre, mais avec sa lactone, et d'autant plus facilement que la lactone est plus stable; les réactifs qui empêchent la formation de la lactone empêchent également sa réduction. Ainsi on n'obtient pas trace de sucre en traitant par l'amalgame de sodium l'acide gluconique en solution alcaline ou en solution maintenue constamment acide ; on réussit, au contraire, dans ce dernier cas si on emploie le mélange d'acide et de sa lactone, obtenu en évaporant la solution aqueuse de l'acide. De même, l'acide mannonique ne donne pas de mannose lorsqu'on le traite par l'amalgame de sodium en solution alcaline; il en fournit si l'on opère avec une liqueur d'acidité maintenue constante, conditions favorables à la formation de la lactone.

L'auteur a transformé ainsi en sucres, parmi les acides monobasiques, les trois acides mannoniques, les acides gluconique, galactonique ; les acides mannose-, glucose-, galactose-, lévulose- et rhamnose-carboniques, et la saccharine ; parmi les acides bibasiques, il a réduit les acides saccharique et métasaccharique, et les acides isosaccharique et mucique, ces derniers ne donnant lieu à une réduction que si on emploie leurs éthers au lieu des acides eux-mêmes. Voici, d'une manière générale, comment on opère.

On dissout la lactone pure ou le sirop qui la renferme dans dix fois son poids d'eau, on acidule par l'acide sulfurique et on ajoute peu à peu, en refroidissant fortement et en agitant fréquemment, de l'amalgame de sodium à 2,5 0/0; on a soin de maintenir la

réaction acide par l'addition d'acide sulfurique. On emploie environ 30 grammes de lactone, de manière à terminer la réduction en 30 ou 40 minutes, lorsqu'on a employé une quantité d'amalgame égale à 10 ou 15 fois le poids de lactone; il est d'ailleurs préférable d'interrompre la réduction au moment où le pouvoir réducteur de la liqueur passe par son maximum. Le produit de la réaction renferme le sucre cherché, du sulfate de sodium, le sel de sodium de l'acide régénéré et une petite quantité d'alcool provenant de la réduction du sucre. On l'alcalinise par la soude et on le filtre après l'avoir traité par une petite quantité de noir animal; on neutralise exactement par l'acide sulfurique, on concentre et on traite par 10 fois le volume d'alcool absolu chaud; on reprend le précipité par l'eau et on recommence le traitement à l'alcool jusqu'à ce que le précipité ne réduise plus la liqueur de Fehling. Les liquides alcooliques évaporés fournissent le sucre à l'état de sirop.

Avec les acides bibasiques, on obtient un acide aldéhydique; on en trouvera plus loin l'exemple pour l'acide saccharique.

L'auteur propose de désigner les sucres qu'on obtient par le procédé qui vient d'être décrit, d'après le nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment, par les noms de *pentoses*, *hexoses*, *heptoses*, *octoses*, *nonoses*, etc., les alcools correspondants étant désignés en changeant *ose* en *ite*, et les acides en changeant *ose* en *onique*. Pour indiquer l'origine de ces divers composés, on fera précéder leur nom de celui du sucre dont ils dérivent : ainsi, parmi les heptoses, on distinguera le mannoheptose, le glucoheptose, le galaheptose, etc.

Voici une description sommaire des corps obtenus.

Réduction des acides monobasiques. — 1° Les trois acides *mannoniques* et l'acide *gluconique* ont formé les sucres décrits précédemment.

2° La lactone de l'acide *galactonique* fournit du galactose fusible à 162°.

3° La lactone de l'acide *mannose-carbonique* fournit un *mannoheptose* cristallisé, dextrogyre, dont l'hydrazone fond en se décomposant à 188-190°; l'osazone fond à 198-200°. L'alcool correspondant, $C^7H^{16}O^7$, est identique avec *la perséite;* son oxydation par l'acide azotique régénère le mannoheptose.

Le mannoheptose, en fixant de l'acide cyanhydrique, fournit l'acide mannoctonique, dont la lactone, bien cristallisée, fond à 167-170° et a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -43°,58$. La réduction de cette lactone conduit au *mannoctose*, qui est dextrogyre, et dont l'hydrazone, peu soluble, fond à 212-213°.

4° Le *glucopheptose*, obtenu par la réduction de la lactone glucose-carbonique, cristallise dans l'eau en belles lames, qui fondent vers 190° en se décomposant. L'hydrazone est très soluble dans l'eau; l'osazone fond en se décomposant vers 197°. En fixant de l'acide cyanhydrique, ce sucre fournit l'acide glucooctonique, dont le sel de baryum est bien cristallisé.

5° La lactone de l'acide galactose-carbonique, qui se forme quand on évapore au bain-marie une solution aqueuse de cet acide, et qui fond à 149-150°, fournit par réduction le *galaheptose*, dont l'hydrazone fond à 199°, et l'osazone à 220°. Ce sucre fixe également de l'acide cyanhydrique.

6° En réduisant la lactone de l'acide rhamnose-carbonique, on obtient le sucre $CH^3.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO$, qui doit être considéré comme un *méthylhexose;* il cristallise bien dans l'alcool méthylique et fond à 180-181°. L'hydrazone est très soluble; l'osazone fond à 200°. On passe facilement de ce sucre à l'acide méthylheptonique et au *méthylheptose*.

7° L'acide lévulose-carbonique (ou fructose-carbonique) et la saccharine fournissent deux sucres qui ne sont encore qu'incomplètement étudiés.

8° Le lactose fixe de l'acide cyanhydrique comme les autres sucres. L'acide ainsi formé fournit par réduction un sucre qui a très probablement la formule $C^{13}H^{24}O^{12}$.

Réduction des acides bibasiques. — 1° *Acide saccharique.* — En réduisant le sirop obtenu par l'évaporation de l'acide saccharique en solution aqueuse, on obtient un acide qui réduit fortement la liqueur de Fehling. En acidulant par l'acide acétique et traitant par l'acétate neutre de plomb, on précipite l'acide sulfurique et l'acide saccharique régénéré; on traite la liqueur filtrée par l'acétate basique de plomb. Le sel basique de plomb du nouvel acide se précipite sous la forme d'une masse blanche volumineuse. L'acide, isolé par traitement à l'acide sulfurique, puis à la baryte, n'a pu encore être obtenu à l'état cristallisé. Il se rapproche beaucoup de l'acide glycuronique.

2° *Acide mucique.* — En réduisant la solution du mucate neutre d'éthyle dans 40 fois son poids d'eau, on obtient un acide aldéhydique qu'on isole comme le précédent. Son oxydation regénère l'acide mucique. A. FB.

Sucres obtenus avec le mannose (d.), plus riches que lui en carbone; E. FISCHER et F. PASSMORE (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 2226). — Les sucres décrits sommairement

dans le mémoire qui précède, ainsi que leurs dérivés, présentent tous une chaîne de carbone normale; ces sucres sont des aldéhydes, pour lesquelles les auteurs adoptent le nom général d'*aldoses*, celui de *cétoses* étant réservé aux sucres qui présentent un groupement acétonique.

Acide mannoheptonique (*d.*) $C^{17}H^{14}O^{8}$. — Le mannose, en fixant de l'acide cyanhydrique, se transforme en acide mannose-carbonique ou mannoheptonique, qu'il est facile d'obtenir de la manière suivante, en opérant sur le mannose brut provenant du traitement de l'ivoire végétal.

On chauffe pendant huit heures au bain-marie 10 kilogrammes de débris d'ivoire végétal avec 20 litres d'acide chlorhydrique à 6 0/0. On neutralise le liquide par le carbonate de plomb, on précipite le plomb dissous par le carbonate de sodium, et on évapore la liqueur filtrée à consistance sirupeuse. Le sirop brun obtenu renferme 2 kilogrammes de mannose, dosé en transformant un échantillon en hydrazone. On le dissout dans 8 fois son poids d'eau, on partage la liqueur en 8 portions qu'on additionne de la quantité nécessaire d'acide cyanhydrique et de quelques gouttes d'ammoniaque. Après trois jours, on chauffe pendant quatre heures à 50°, et on transforme l'acide mannoheptonique en sel de baryum; on en obtient à peu près un poids égal à celui du sucre employé. On précipite la baryte par l'acide sulfurique, on décolore le liquide filtré par le noir animal et on concentre. On obtient ainsi un mélange de l'acide et de sa lactone. Si l'on veut avoir l'acide pur, il suffit d'abandonner à elle-même la solution du mélange dans l'eau chaude; on obtient des prismes qui fondent à 175° en fournissant la lactone. La transformation en lactone se produit aussi par l'action prolongée d'une température de 130°, ainsi que par l'ébullition des solutions de l'acide dans l'eau ou dans l'alcool, ou par le séjour de l'acide dans l'air sec.

L'acide mannoheptonique est soluble dans 25 fois son poids d'eau à 30°; il est faiblement lévogyre. Son sel de sodium, peu soluble dans l'eau froide, cristallise en longues aiguilles, qui fondent à 220-225° en se décomposant. La lactone peut facilement être obtenue à l'état de pureté par des cristallisations répétées du mélange d'acide et de lactone dans l'alcool absolu. Elle cristallise en fines aiguilles, fusibles à 148-150°. Elle est lévogyre, $[\alpha]_D = -74°,23$ à 20°.

Mannoheptose (*d.*) $C^{7}H^{14}O^{7}$. — La lactone mannoheptonique, traitée par l'amalgame de sodium en suivant les indications données dans le mémoire qui précède, fournit un sirop qui, mis en

contact avec de l'alcool absolu, devient cristallin au bout d'un ou deux jours. Le rendement est d'environ 40 0/0 du poids de la lactone. Ce produit brut peut être employé directement à la préparation des dérivés du mannoheptose; la moitié environ de la lactone employée à sa préparation se retrouve à l'état de mannoheptonate de sodium, mélangé à du sulfate et dont il est facile d'extraire l'acide mannoheptonique.

Le mannoheptose obtenu comme il vient d'être dit retient toujours, après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 96 0/0, une petite quantité d'heptite provenant de sa réduction; on le purifie complètement en passant par l'hydrazone. On traite cette hydrazone par 4 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, à la température de 20°; au bout d'un quart d'heure, on refroidit fortement, on filtre, on étend la liqueur de 2 fois son volume d'eau, on neutralise par le carbonate de plomb, on alcalinise la liqueur filtrée par la baryte, on la lave à l'éther, et on la traite par l'acide sulfurique. On chauffe pour se débarrasser de l'éther, on précipite l'acide chlorhydrique en traitant par le carbonate d'argent, on filtre, on précipite exactement l'argent par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique par la baryte. Finalement, on décolore par le noir animal, on évapore dans le vide, et on traite par l'alcool absolu.

Le mannoheptose cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, groupées en amas sphériques; le rendement est de 39 0/0 du poids de l'hydrazone traitée. Il fond à 134-135° (corr.) et brunit à 190°; il est très soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool absolu. Cristallisé dans l'alcool méthylique faible, il semble renfermer H^2O. Il est dextrogyre, $[\alpha]_D = +68°,64$ à 20°, après vingt-quatre heures; le pouvoir rotatoire, mesuré aussitôt après la préparation de la dissolution, est $[\alpha]_D = +85°,05$ à 20°. Le mannoheptose n'est pas fermentescible.

L'hydrazone $C^7H^{14}O^6.Az^2H.C^6H^5$ est très peu soluble dans l'eau froide; elle cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles incolores, qui fondent en se décomposant à 197-200°. Elle se distingue des hydrazones des mannoses (d.) et (l.) en ce que sa solution chlorhydrique est inactive lorsqu'elle vient d'être préparée.

L'osazone est insoluble dans l'eau et l'éther, très peu soluble dans l'alcool chaud; elle cristallise en fines aiguilles qui se décomposent en fondant, vers 200°; en solution acétique, elle est très faiblement dextrogyre.

Synthèse de la perséite. — On agite 4 grammes d'heptose dissous dans 40 centimètres cubes d'eau avec de l'amalgame de sodium à 2,5 0/0, à la température ordinaire, en ayant soin de

maintenir la neutralité du mélange par l'addition d'acide sulfurique. Au bout de douze heures, lorsqu'on a employé 50 grammes d'amalgame, la liqueur ne réduit plus les sels de cuivre alcalins. Après l'avoir neutralisée exactement par l'acide sulfurique, on évapore jusqu'à cristallisation commençante, et on verse dans l'alcool absolu bouillant. On obtient, en évaporant la liqueur alcoolique, un sirop qui ne tarde pas à se prendre en masse. On purifie le corps par cristallisation dans l'alcool étendu, puis dans l'eau.

La perséite ainsi obtenue présente toutes les propriétés de la perséite naturelle : point de fusion, 188°; point de fusion du dérivé hexacétylé, 119°; solubilité dans 100 parties d'eau à 14°, 6,39; rotation de 0gr,4 dissous dans 5 centimètres cubes de borax saturé, dans un tube de 10 centimètres = 0°,38.

Oxydée par l'acide azotique, la perséite de synthèse régénère le mannoheptose.

Acide mannoctonique (*d.*) $C^8H^{14}O^8$. — On dissout 30 grammes d'heptose brut dans 150 centimètres cubes d'eau et on ajoute la quantité calculée d'acide cyanhydrique et quelques gouttes d'ammoniaque. Au bout de six jours, on fait bouillir la solution et le précipité d'amide qu'elle renferme avec un excès de baryte; on précipite la baryte exactement par l'acide sulfurique, on décolore la liqueur filtrée par le noir animal et on évapore à 300 centimètres cubes. On transforme l'acide, difficile à purifier par cristallisation, en hydrazide, en le chauffant au bain-marie avec 30 grammes de phénylhydrazine et une petite quantité d'acide acétique. Au bout de deux heures, on sépare cette hydrazide par filtration, on la lave à l'eau froide, à l'alcool, à l'éther, et on la fait cristalliser dans l'eau chaude. On obtient 28 grammes d'aiguilles incolores, qui fondent en se décomposant à 243°.

Pour transformer l'hydrazide en acide, on la fait bouillir pendant une demi-heure avec 3 fois son poids de baryte et 30 fois son poids d'eau. Après refroidissement, on épuise 6 ou 8 fois par l'éther, pour enlever la phénylhydrazine, on chauffe pour chasser l'éther, on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique, on décolore par le noir animal et on évapore à consistance sirupeuse.

En traitant le sirop par l'alcool, on obtient une masse cristalline formée par la lactone de l'acide mannoctonique, dont le poids s'élève à 19 grammes après cristallisation dans l'alcool chaud. Cette lactone fond sans se décomposer à 167-170°; elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle est lévogyre, $[\alpha]_D = -43°,58$ à 20°.

Mannoctose (*d.*). — L'acide mannoctonique, réduit par l'amal-

game de sodium, fournit un octose très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu, qui n'a pu être obtenu qu'à l'état de sirop. Il n'est pas fermentescible; il est faiblement lévogyre, $[\alpha]_D = -3°,3$ à 20° (valeur approximative).

Les combinaisons avec la phénylhydrazine sont bien caractérisées. L'hydrazone, peu soluble dans l'eau chaude, fond en se décomposant à 212°; l'osazone, presque insoluble dans l'eau chaude et l'alcool bouillant, fond en se décomposant à 223°.

Mannoctite (*d.*). La réduction par l'amalgame de sodium, conduite comme pour l'heptose, transforme l'octose en un alcool octatomique, qui est très peu soluble dans l'eau chaude, et cristallise en lamelles incolores, qui se ramollissent à 250° et fondent à 258° (corr.). Chauffé en petite quantité, ce corps se volatilise sans se décomposer.

Acide mannononique (*d.*) $C^9H^{16}O^{19}$. — En opérant comme pour la préparation de l'acide mannoctonique, on obtient, avec 20 grammes d'octose, 17 grammes d'hydrazide pure, qui cristallise dans l'acide acétique à 50 0/0 en aiguilles incolores, qui fondent en se décomposant à 254°. La lactone qui en dérive cristallise dans l'alcool chaud en groupes d'aiguilles rayonnées, fusibles à 175-177°. Cette lactone est lévogyre, $[\alpha]_D = -40°$ à 20°.

Mannononose (*d.*). — Ce sucre, qu'on prépare sans difficulté en opérant comme pour l'octose, cristallise dans l'alcool à 96 0/0 en masses sphériques fondant vers 130°. Le pouvoir rotatoire approximatif est + 50°. L'hydrazone fond à 223°, l'osazone à 217°.

Le mannononose fermente aussi facilement que le mannose ou le glucose. Les auteurs en concluent, par la comparaison avec les sucres qui précèdent et avec les autres sucres connus, que la levure semble ne pouvoir décomposer que les sucres dont la teneur en atomes de carbone est un multiple de 3.

Ce sucre présente d'ailleurs avec le glucose une similitude d'aspect et de propriétés qui prêterait certainement à une confusion si l'on n'avait le secours d'un réactif précieux comme la phénylhydrazine. A. FB.

Sur les isomères optiques du glucose, de l'acide gluconique et de l'acide saccharique; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2611). — L'auteur a montré antérieurement [*Bull.* (3), t. **3**, p. 897] que l'acide mannonique (d.), chauffé à 140° avec de la quinoléine, se transforme partiellement en acide gluconique, dont la réduction fournit le glucose. L'acide mannonique (l.) ou arabinose-carbonique conduit, par une réaction analogue, à l'isomère optique de l'acide gluconique, l'acide gluco-

nique (l.), et au glucose (l.); ces deux corps fournissent par oxydation l'acide saccharique (l.). Les corps de la série (l.), en se combinant à leurs isomères de la série (d.), fournissent des corps inactifs.

L'auteur a préparé l'acide gluconique (l.) par deux procédés : en partant de l'acide mannonique (l.), et en partant de l'arabinose; le premier de ces procédés ne donne qu'un rendement médiocre.

Acide gluconique (l.) dérivé de l'arabinose. — On dissout 50 grammes d'arabinose du commerce dans 55 grammes d'eau chaude, et, après refroidissement, on ajoute 10 grammes d'acide cyanhydrique anhydre. On abandonne le mélange dans un vase renfermant de l'eau à la température ordinaire; au bout de cinq à sept jours, le tout est transformé en une masse cristalline qu'on traite par 100 grammes de baryte cristallisée pure, dissoute dans 250 grammes d'eau. On fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, on étend la liqueur de son volume d'eau, on précipite exactement à chaud la baryte par l'acide sulfurique et on décolore par le noir animal. La liqueur, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer la majeure partie de l'acide mannonique (l.) à l'état de lactone. On additionne la masse cristalline d'une petite quantité d'alcool à 96 0/0, on la filtre, on lave la lactone à l'alcool froid et on la fait recristalliser dans l'alcool chaud.

Les eaux-mères alcooliques laissent comme résidu, lorsqu'on les évapore, un sirop incristallisable, qui renferme des traces d'acide mannonique (l.) et l'acide gluconique (l.). Pour arriver à isoler ce dernier acide, on transforme le sirop en hydrazide : on en dissout 20 grammes dans 80 grammes d'eau, et on chauffe pendant une heure au bain-marie avec 20 grammes de phénylhydrazine et 15 grammes d'acide acétique à 50 0/0. On obtient l'hydrazide à l'état de masse cristalline jaune sale, qu'on lave à l'eau froide, à l'alcool et à l'éther et qu'on fait cristalliser dans 10 fois son poids d'eau chaude. Le produit ainsi préparé renferme encore une petite quantité d'hydrazide mannonique (l.). On le fait bouillir pendant une demi-heure avec 30 fois son poids d'eau de baryte à 10 0/0 de baryte cristallisée, on enlève la phénylhydrazine au moyen de l'éther, on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique et on concentre fortement, après décoloration au noir animal. On neutralise le sirop ainsi préparé en le faisant bouillir avec du carbonate de calcium pur; on dissout le produit obtenu dans une petite quantité d'eau et on traite la solution à chaud par l'alcool jusqu'à ce qu'elle se trouble. Il se précipite un sirop, qui devient cristallin au bout de quelques jours; une nouvelle cristallisation

dans l'eau chaude fournit le sel de calcium de l'acide gluconique (l.) à l'état de pureté.

Lorsqu'on est en possession d'une petite quantité de ce sel pur, il est facile d'en préparer une quantité notable en partant du sirop incristallisable dont il a été question plus haut. Il suffit de neutraliser ce sirop par le carbonate de calcium pur, de concentrer fortement la liqueur décolorée par le noir animal, et d'ajouter une petite quantité de gluconate (l.) de calcium cristallisé. Au bout de vingt-quatre heures, on obtient une masse cristalline, qu'on purifie en la lavant à l'eau froide et en la faisant recristalliser dans une petite quantité d'eau chaude.

Avec 50 grammes d'arabinose, en obtient ainsi 20 grammes de lactone mannonique (l.) et 8 à 9 grammes de gluconate (l.) de calcium pur.

L'acide gluconique (l.), séparé de son sel de calcium au moyen de l'acide oxalique, se transforme partiellement en lactone lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse. Le sirop qu'on obtient en évaporant cette solution est incristallisable et fortement lévogyre.

Le *sel de calcium* est soluble dans 3 à 4 fois son poids d'eau chaude; il ressemble beaucoup au sel de calcium de l'acide gluconique (d.), mais celui-ci renferme 1 molécule d'eau qu'il ne perd pas à 105°. Les pouvoirs rotatoires de ces deux sels à 20° sont respectivement : $[\alpha]_D = -6°,64$ et $[\alpha]_D = +6°,66$. Les rotations étant assez faibles, il est plus facile de distinguer les deux sels en faisant bouillir leurs solutions avec de l'acide chlorhydrique qui fournit des lactones de pouvoirs rotatoires élevés et inverses.

L'acide gluconique (l.) fournit, comme son isomère, un sel de calcium basique qu'on obtient à l'état de précipité floconneux en traitant la solution tiède du sel neutre par la chaux.

Les sels de baryum, de strontium et de cadmium n'ont pu être obtenus à l'état cristallin.

L'hydrazide cristallise en petits prismes ou en lamelles incolores, qui fondent en se décomposant vers 200°.

Pour reconnaître l'acide gluconique (l.), le meilleur procédé consiste à le transformer, comme il sera dit plus loin, en acide saccharique (l.). Pour reconnaître s'il renferme de l'acide mannonique (l.), il suffit de le transformer en sucre par le procédé qu'on trouvera décrit plus bas, et de préparer l'hydrazone de ce sucre; la présence de mannose (l.), même en faible quantité, donne lieu à la formation d'une hydrazone, qui se précipite au bout de quelques heures à l'état cristallin.

Acide gluconique (l.) dérivé de l'acide mannonique (l.). — La

transformation partielle de l'acide mannonique (l.) en acide gluconique (l.) se produit en le chauffant avec la quinoléine à 140° dans les conditions indiquées antérieurement (*loc. cit.*). On obtient finalement un sirop dont des traitements répétés par l'alcool à 96 0/0 éliminent, à l'état de lactone, l'acide mannonique (l.) qui n'a pas réagi. L'acide gluconique (l.) qui reste dans les eaux-mères a été caractérisé par sa transformation en acide saccharique (l.) au moyen de l'acide azotique; une portion a été aussi transformée en sel de calcium.

Transformation de l'acide gluconique (l.) en acide mannonique (l.). — La transformation inverse de la précédente se produit dans les mêmes conditions qu'elle. L'acide mannonique (l.) obtenu est facilement caractérisé à l'état de lactone.

Acide gluconique (i.). — Il présente les mêmes propriétés que ses composants. Son sel de calcium est bien cristallisé, très peu soluble dans l'eau, et semble renfermer H^2O. Il se distingue de ses isomères actifs par sa faible solubilité : il n'est soluble que dans 16 à 20 fois son poids d'eau chaude. De plus il est inactif.

L'hydrazide cristallise assez bien, et fond à 188-190°, c'est-à-dire 10° plus bas que ses isomères.

On peut obtenir cet acide en partant de l'acide mannonique (i.) qu'on traite par la quinoléine.

Glucose (l.) — La réduction de l'acide gluconique (l.), séparé en partie à l'état de lactone de son sel de calcium, s'opère par l'amalgame de sodium, en observant les précautions maintes fois indiquées dans les pages qui précèdent. On obtient des cristaux qui ressemblent beaucoup à ceux du glucose ordinaire; ils fondent à 141-143°, sont très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool absolu, $[\alpha]_D = -51°,4$.

Le glucose (l.) ne donne pas de précipité à froid avec l'acétate de phénylhydrazine; si l'on chauffe, on obtient la phénylglucosazone (l.). Mais avec la diphénylhydrazine, on obtient une hydrazone caractéristique, peu soluble dans l'eau froide : il suffit de chauffer pendant deux heures à 100°, en tube scellé, le sucre en solution dans l'alcool faible, avec 1 fois et demie son poids de diphénylhydrazine pure. En évaporant le produit de la réaction, on obtient une huile, qu'on lave à l'éther et qui se solidifie lorsqu'on l'additionne d'une petite quantité d'eau. Après avoir lavé la masse à l'eau froide en petite quantité et avec une grande quantité d'éther, on la fait cristalliser dans l'eau chaude. On obtient des aiguilles incolores, répondant à la formule $C^6H^{12}O^5.Az.Az(C^6H^5)^2$, qui fondent à 162-163° comme l'isomère dérivé du glucose ordinaire.

Le glucose (l.) n'est pas fermentescible.

Glucose (i.). — Ce sucre peut être obtenu indifféremment par la combinaison des deux glucoses actifs ou par la réduction de l'acide gluconique (i.). Sa diphénylhydrazone cristallise en lamelles fusibles à 132-133°, c'est-à-dire 30° plus bas que celle qui dérive des sucres actifs. Ce sucre fermente comme le mannose (i.) et le fructose (i.) [ancien lévulose (i.)], en laissant comme résidu le glucose (l.).

Acide saccharique (l.). — Ce corps s'obtient aussi facilement que l'acide saccharique ordinaire, par l'oxydation de l'acide gluconique (l.) au moyen de l'acide azotique. On peut aussi employer à sa préparation le sirop dont il a été question plus haut et qui sert de matière première à la préparation de l'acide gluconique (l.]. On chauffe au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, 5 grammes de ce sirop avec 15 grammes d'acide azotique de densité 1,15; on étend d'eau la masse colorée en brun, et on l'évapore pour chasser l'acide azotique; on neutralise ensuite par le carbonate de potassium, on acidifie fortement par l'acide acétique et on concentre. Le sel de potassium ne tarde pas à cristalliser; on le lave avec une petite quantité d'eau froide et on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude. On obtient ainsi de petites aiguilles ou des prismes incolores, répondant à la formule $C^6H^9O^8K$, dont la solution aqueuse est faiblement lévogyre. Le sel d'argent est un précipité floconneux, qui fond en se décomposant lorsqu'on le chauffe avec de l'eau.

En chauffant au bain-marie le sel de potassium ou l'acide libre avec de l'acétate de phénylhydrazine, on obtient une dihydrazide qui fond à 213-214° en se décomposant.

Le sel de potassium de l'acide saccharique (l.) est très facile à reconnaître; sa production doit être considérée comme un des caractères distinctifs essentiels de l'acide gluconique (l.); l'acide mannonique (l.) ne fournit, dans les mêmes conditions, aucun sel acide de potassium cristallisé.

Acide saccharique (i.). — Le sel de potassium de cet acide cristallise en aiguilles groupées en boules, lorsqu'on mélange les solutions aqueuses des deux sels actifs. La dihydrazide correspondant à l'acide saccharique (i.) fond à 209-210°.

Le même acide (i.) peut être obtenu en oxydant l'acide gluconique (i.).

Les trois acides saccharIques sont faciles à distinguer. La forme cristalline du sel de potassium de l'acide (i.) est tout à fait différente de celle des sels des acides actifs. Mais ces deux derniers

sels se ressemblent beaucoup, et ne diffèrent guère que par leurs pouvoirs rotatoires qui sont inverses. Ces pouvoirs rotatoires étant faibles, il vaut mieux, pour la distinction, faire bouillir les sels avec un acide minéral; les acides sont ainsi partiellement transformés en lactones, dont les pouvoirs rotatoires sont beaucoup plus élevés que ceux des acides ou des sels de potassium. Ainsi, en faisant bouillir pendant 5 minutes 0gr,5 d'un saccharate actif de potassium, dissous dans 10 centimètres cubes d'eau, avec 7 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, on observe dans le tube de 20 centimètres une rotation de 3°.

Pour compléter nos connaissances dans le groupe des glucoses, il ne reste plus qu'à préparer les alcools. D'après les recherches de Meunier et de Vincent et Delachanal (C. R., t. 111, p. 49 et 51), la sorbite est l'alcool du glucose ordinaire. Il n'est pas douteux que la réduction des glucoses (l.) et (i.) fournisse les isomères optiques de cet alcool.

L'auteur termine par des considérations sur la constitution des acides gluconique et mannonique. Si dans la formule de ces acides

$$CH^2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH,$$

on considère comme asymétrique le carbone du groupe CH(OH) voisin du groupe COOH, on voit qu'il doit y avoir trois acides de cette formule, dont deux présentent un arrangement inverse des molécules de carbone, le troisième résultant de la combinaison de ces deux acides. L'auteur considère les acides mannonique et gluconique comme les formes droite et gauche, bien qu'il ne soit pas parvenu à obtenir leur combinaison. Mais cette combinaison ne lui semble possible que dans le cas de l'asymétrie de toute la molécule, et non dans le cas de l'asymétrie d'un seul atome de carbone.

A. FB.

Note sur quelques acides du groupe des sucres; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 23, p. 2625). — *Lactone de l'acide gluconique* (*d.*). — Lorsqu'on évapore la solution aqueuse de l'acide gluconique pur, obtenu en précipitant exactement par l'acide oxalique le sel de calcium, et qu'on maintient le sirop obtenu pendant quelque temps au bain-marie, on obtient au bout de huit à quatorze jours une masse formée d'aiguilles, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude. On achève la purification en lavant les cristaux à l'alcool froid. La lactone ainsi obtenue répond à la formule $C^6H^{10}O^6$. Elle est encore légèrement acide, fond à 130-135°,

et se distingue de la lactone mannonique (d.) par sa plus grande solubilité dans l'alcool chaud, et par sa rotation plus forte à droite $[\alpha]_D = +68^\circ,2$. L'acide gluconique (d.) lui-même semble très faiblement lévogyre; mais comme il se transforme, même à froid, en lactone, la solution ne tarde pas à devenir dextrogyre. Beaucoup de lactones subissent à la température ordinaire la transformation inverse en acide ; les phénomènes de birotation sont probablement dus à une transformation de ce genre, par suite de la fixation d'eau.

Mannonate (l.) de calcium. — L'auteur a pu préparer ce sel à l'état cristallin. On fait bouillir la solution aqueuse de lactone mannonique (l.) pendant une demi-heure avec du carbonate de calcium pur, on concentre la liqueur filtrée à un petit volume et on ajoute une quantité d'alcool telle que la solution reste limpide à chaud. En se refroidissant, elle fournit un sirop qui devient cristallin, et dont une petite portion peut servir à amener à cristallisation une solution aqueuse concentrée du sel. Ce sel cristallise en fines aiguilles, groupées en boules, qui renferment $3H^2O$ qu'elles ne perdent pas à 100°.

Phénylhydrazide arabonique.— On chauffe pendant une heure et demie au bain-marie l'acide arabonique (ou sa lactone, ou son sel de calcium), en solution aqueuse assez concentrée, avec son poids de phénylhydrazine et d'acide acétique à 50 0/0. Par le refroidissement de la liqueur on obtient une masse cristalline jaune, qu'on lave à l'eau froide, à l'alcool et à l'éther, et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude, après décoloration au noir animal. On obtient des lamelles incolores, qui fondent en se décomposant à 215° et répondent à la formule $C^5H^9O^5.Az^2H^2.C^6H^5$.

Acide xylose-carbonique. — Le xylose, en fixant de l'acide cyanhydrique, fournit l'acide xylose-carbonique, dont le sel de baryum est caractéristique. Ce sel, $C^6H^{11}O^7.Ba.OH$, très peu soluble dans l'eau froide, cristallise bien dans l'eau chaude. La solution de l'acide, mis en liberté par l'acide sulfurique, fournit, lorsqu'on l'évapore, un sirop qui est un mélange de l'acide et de la lactone; la réduction de ce sirop au moyen de l'amalgame de sodium conduit à un hexose, dont l'osazone, assez soluble dans l'eau chaude, diffère des hexosazones connues jusqu'ici. A. FB.

Sucres dérivés du rhamnose, plus riches que lui en carbone; E. FISCHER et **O. PILOTY** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3102). — Le rhamnose (isodulcite) est un méthylpentose de la formule $CH^3.(CHOH)^4.COH$; il peut être transformé, comme

les hexoses, en sucres plus riches en carbone. Les auteurs ont poussé la synthèse jusqu'au méthyloctose, obtenant ainsi des sucres qui, pour se conformer à la nomenclature adoptée, sont désignés sous les noms de rhamno-hexose, rhamno-heptose, rhamno-octose. Tous ces sucres ressemblent beaucoup au rhamnose; ils ne sont pas fermentescibles.

De plus, la réduction du rhamnose a conduit à l'alcool pentatomique correspondant ou rhamnite.

Rhamnite $CH^3.(CHOH)^4.CH^2OH$. — A une solution aqueuse de rhamnose, à 10 0/0, qu'on agite fortement et qu'on maintient froide, on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium à 2,5 0/0. Pendant la première moitié de l'opération, on maintient la liqueur faiblement acide par l'addition d'acide sulfurique; on la laisse ensuite devenir faiblement alcaline. Pour réduire 5 grammes de rhamnose, il faut environ dix heures; au bout de ce temps, la liqueur ne réduit plus le réactif de Fehling. On filtre, on neutralise exactement par l'acide sulfurique, on concentre fortement au bain-marie et on verse dans de l'alcool absolu chaud. La liqueur alcoolique évaporée fournit une masse cristalline incolore. Le rendement est de 60 0/0 du poids du sucre employé. Pour purifier complètement la rhamnite, on la fait cristalliser dans l'acétone chaude.

La rhamnite a une saveur sucrée; elle fond à 121°, et distille en se décomposant partiellement; elle est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans le chloroforme et l'acétone, presque insoluble dans l'éther. Elle cristallise en prismes tricliniques. Elle est notablement dextrogyre $[\alpha]_D = +10^\circ,7$ à la température de 20°.

La rhamnite ne réduit pas la liqueur de Fehling; l'acide azotique l'oxyde en fournissant des produits qui présentent les réactions des sucres; l'acide iodhydrique la réduit facilement.

Acide rhamno-hexonique $CH^3.(CHOH)^5.COOH$. — Cet acide, connu antérieurement sous le nom d'acide rhamnose-carbonique, se transforme, lorsqu'on évapore sa solution aqueuse, en lactone bien cristallisée. Le pouvoir rotatoire de cette lactone est $[\alpha]_D = +83^\circ,8$ à la température de 20°.

Rhamno-hexose $CH^3.(CHOH)^5.COH$. — On traite une solution, refroidie jusqu'à congélation, de 20 grammes de la lactone qui vient d'être décrite dans 200 grammes d'eau par 320 grammes d'amalgame de sodium à 2,5 0/0, en ayant soin d'ajouter de l'acide sulfurique pour maintenir la réaction fortement acide. On ajoute ensuite de la soude en quantité suffisante pour que la réaction reste

encore alcaline au bout d'un quart d'heure, afin de transformer en sel de sodium la lactone qui n'a pas réagi. Puis on neutralise exactement par l'acide sulfurique, on concentre jusqu'à ce que le sulfate de sodium cristallise, et on verse le tout dans l'alcool absolu bouillant. Le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique est purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi de beaux prismes fusibles à 180-181° (non corr.), répondant à la formule $C^7H^{14}O^6$. Le rendement est de 60 à 65 0/0 du poids de lactone employée.

Le rhamno-hexose se distingue du rhamnose en ce que celui-ci n'est cristallisé que lorsqu'il renferme de l'eau et possède alors la formule $C^6H^{14}O^6$. Il est lévogyre et présente le phénomène de la birotation $[\alpha]_D = -61°,1$. Son hydrazone est très soluble dans l'eau et peu caractéristique ; l'osazone est, au contraire, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et fond vers 200° en se décomposant.

Rhamno-hexite $CH^3.(CHOH)^5.CH^2OH$. — Cet alcool hexatomique s'obtient par le même procédé que la rhamnite et cristallise bien dans l'alcool éthylique ou méthylique chaud.

La rhamno-hexite fond à 170-173°; son pouvoir rotatoire approximatif est $[\alpha]_D = +11°,6$.

Acide rhamno-heptonique $CH^3.(CHOH)^6.COOH$. — En traitant le rhamno-hexose par la méthode générale maintes fois décrite, on obtient la lactone rhamno-heptonique, qui cristallise dans l'alcool absolu en groupes d'aiguilles rayonnées, renfermant toujours une petite quantité d'acide. Cette lactone fond à 158-160° ; elle est insoluble dans l'éther, $[\alpha]_D = +55°,6$.

L'hydrazide rhamno-heptonique ($C^8H^{15}O^7.Az^2H^2.C^6H^5$) cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles qui fondent en se décomposant vers 215°, et qui sont peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool.

Rhamno-heptose $CH^3.(CHOH)^6.COOH$. — Le rhamno-heptose, obtenu par la réduction de la lactone précédente au moyen de l'amalgame de sodium, est un sirop incolore, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il ne cristallise pas, même lorsqu'on l'a purifié en passant par l'hydrazone. Cette hydrazone, peu soluble dans l'eau froide, cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles incolores, fondant vers 200°. L'osazone est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, même chaud, et fond vers 200°.

Le rhamno-heptose est dextrogyre, $[\alpha]_D = +8°,4$ (valeur approximative).

Acide rhamno-octonique $CH^3.(CHOH)^7.COOH$. — La lactone de cet acide, purifiée en passant par l'hydrazide, cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 171-172°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'acétone, $[\alpha]_D = -51°,2$.

L'hydrazide, peu soluble dans l'eau chaude, cristallise en aiguilles, qui fondent vers 220° en se décomposant.

Réduite par l'amalgame de sodium, la lactone rhamno-octonique fournit un sucre, qui est, sans aucun doute, le *rhamno-octose*, mais dont les auteurs n'ont obtenu qu'une quantité trop faible pour avoir pu en faire l'étude complète. Ce rhamno-octose réduit la liqueur de Fehling; son osazone, insoluble dans l'eau, fond à 216°. A. FB.

Sur le fucose, isomère du rhamnose, extrait du varech; **A. GÜNTHER** et **B. TOLLENS** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2585). — Le varech fournit par hydrolyse un sirop incristallisable dont on arrive facilement à extraire un sucre cristallisé en passant par l'hydrazone. Ce sucre est très soluble, cristallise très lentement comme le lévulose, et répond à la formule $C^6H^{12}O^5$.

Le fucose est lévogyre; son pouvoir rotatoire, qui est d'abord — 112°, tombe au bout de quelque temps à — 77°. Distillé avec de l'acide chlorhydrique, il fournit du méthylfurfurol. Il réduit fortement la liqueur de Fehling. Son osazone fond à 159°, son hydrazone fond à 170°. A. FB.

Nouvelles recherches sur le mélitriose et le mélibiose (III); **C. SCHEIBLER** et **H. MITTELMEIER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1438). — Les auteurs ont indiqué antérieurement [*Bull.* (3), t. **4**, p. 515] la composition et les propriétés de l'osazone du mélibiose, combinaison qu'ils considèrent comme caractérisant suffisamment ce sucre. L'impossibilité d'amener jusqu'ici le mélibiose à cristallisation les a conduits à se contenter de l'analyse du sucre amorphe. On obtient ce sucre amorphe en épuisant par l'alcool absolu bouillant le produit d'inversion du mélitriose par l'acide sulfurique, préalablement débarrassé d'acide et fortement concentré. On dissout ainsi dans l'alcool le lévulose, avec une petite quantité de mélibiose, qui se dépose lorsque l'alcool se refroidit, et qu'on réunit au sucre que l'alcool n'a pas dissous. On arrête l'épuisement par l'alcool absolu lorsque la matière insoluble ne donne plus, avec la phénylhydrazine, d'osazone soluble dans l'eau chaude, ce qui indique l'absence de lévulose.

Pour sécher le mélibiose ainsi obtenu, il faut prendre la pré-

caution de le chauffer pendant plusieurs heures à 70-80° dans le vide, car il fond au-dessous de 100° lorsqu'il renferme de l'eau. Le mélibiose sec répond à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$. Son pouvoir rotatoire (moyenne de deux expériences) est $[\alpha]_D = 127°,3$; tout en faisant des réserves relativement à l'exactitude de ce chiffre, on voit que le mélibiose est notablement plus dextrogyre que le mélitriose.

Mélibiose-phénylhydrazine. — On ajoute la phénylhydrazine à une solution sirupeuse de mélibiose. On dissout le sirop obtenu dans l'alcool fort et on précipite la combinaison par addition d'éther; on lave à l'éther et on fait cristalliser dans l'alcool absolu chaud. On obtient ainsi des aiguilles microscopiques jaunes, répondant à la formule $C^{18}H^{28}O^{10}Az$, insolubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, qui fondent à 145° et se décomposent vers 160°. Leur solution réduit la liqueur de Fehling; chauffée avec de l'acétate de phénylhydrazine, elle fournit la phénylmélibiosazone.

Octacétylmélibiose $C^{12}H^{14}O^{11}(C^2H^3O)^8$. — On chauffe pendant une heure au bain-marie 10 grammes de mélibiose sec avec 40 grammes d'anhydride acétique et 20 grammes d'acétate de sodium fondu ; on verse le produit de la réaction dans l'eau, et on lave à l'eau le produit huileux qui se sépare ; il devient ainsi cristallin. On le recueille sur un filtre, on exprime l'eau-mère, et on le dissout dans l'alcool absolu chaud. Il cristallise au bout de quelques heures en groupes d'aiguilles rayonnées.

La détermination du nombre de groupes *acétyle* a été faite au moyen d'une solution normale décime d'acide sulfurique, qui est sans action sur le mélibiose.

L'octacétylmélibiose fond à 170-171°, le dérivé correspondant du lactose fondant à 86°. Il est presque insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans le chloroforme, l'alcool chaud, l'acide acétique, la benzine, moins soluble dans l'éther, peu soluble dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole. Le pouvoir rotatoire du corps, dissous dans un mélange de 2 parties d'alcool et 1 partie de chloroforme, est $[\alpha]_D = +94°,2$. Il réduit la liqueur de Fehling. Il se dissout bien dans la phénylhydrazine, mais sans se combiner avec elle; le pouvoir rotatoire de la solution reste le même que celui de l'octacétylmélibiose.

Undécylacétylmélitriose $C^{18}H^{21}O^{16}(C^2H^3O)^{11}$. — On prépare ce corps en opérant exactement comme pour préparer le précédent, avec du mélitriose sec. On obtient une masse cristalline douée d'une saveur amère. Le nouveau corps ne réduit pas la liqueur de Fehling. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, la phényl-

hydrazine, l'aniline, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique, peu soluble dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole. Tous ces dissolvants laissent déposer, en s'évaporant, une masse amorphe.

L'undécylacétylmélitriose fond à 99-101°; son pouvoir rotatoire est : $[\alpha]_D = +92°,2$.

Les faits qui précèdent montrent qu'on doit considérer le mélibiose comme un alcool octatomique, et le mélitriose comme un alcool undéci-atomique. A. FB.

Sur les produits de la saccharification des matières amylacées par les acides; G. FLOURENS (*C. R.*, t. **110**, p. 1204).— Il résulte d'analyses chimiques et polarimétriques que, dans la saccharification des matières amylacées par l'acide sulfurique, il ne se forme qu'*une seule* dextrine, et qu'il ne se produit pas de maltose comme produit intermédiaire.

P. A.

Sur un isomère bimoléculaire de la benzaldoxime; R. BEHREND et **E. KÖNIG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1773). — Si on oxyde avec le bichromate de potassium une solution acétique de β-benzylhydroxylamine, on obtient un précipité blanc. Après cristallisation dans l'acide acétique, ce composé fournit des tables ou des prismes magnifiques, fondant à 127-128°. Le rendement est d'environ 50 0/0 de la théorie.

L'analyse élémentaire correspond à C^7H^9O.

L'oxydation s'exprime par la réaction :

$$C^7H^9AzO + O = C^7H^7AzO + H^2O.$$

Le point de fusion est le même que celui de l'isobenzaldoxime. Ce composé est insoluble dans les alcalis; les acides ne l'attaquent pas, mais l'alcool bouillant le transforme en benzaldoxime.

V. A.

Sur l'acide terpénylique et sa distillation sèche; C. AMTHOR et **G. MÜLLER** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 385-399]. — L'acide terpénylique est toujours mélangé d'une quantité plus ou moins grande d'acide térébique. On peut séparer ces deux acides à l'aide de l'éther; mais le procédé le plus simple consiste à chauffer le mélange à 80-90° et à le filtrer à cette température sur du coton; l'acide terpénylique s'écoule, entraînant des traces d'acide térébique; ce dernier reste presque en

totalité sur le filtre. On achève la purification de l'acide terpénylique par une série de cristallisations dans l'eau.

L'acide terpénylique cristallise avec 1 molécule d'eau; hydraté, il fond à 57-58°; anhydre, à 88-89°.

Le *diterpénylate de baryum*, déjà décrit par plusieurs auteurs, a pour composition $C^8H^{12}O^5Ba.2H^2O$. Il perd dans l'air sec 1 molécule d'eau, et subit en même temps une décomposition partielle.

Soumis à la distillation sèche, l'acide terpénylique fournit de l'acide téracrylique $C^7H^{12}O^2$, bouillant à 218°; une petite quantité de divers acides sirupeux qui n'ont pas été isolés à l'état de pureté; une petite quantité d'*hepthyllactone* $C^7H^{12}O^2$, bouillant à 210-213°; enfin divers produits neutres, solubles dans l'éther, partiellement solubles dans l'eau, parmi lesquels un composé qui paraît avoir pour composition $C^{13}H^{24}O^2$, et qui serait une oxyacétone.

AD. F.

Sur l'éther camphoryle-malonique; Hugo WINZER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **257**, p. 298 à 321). — J. Wislicenus a obtenu 3 produits différents par l'action du chlorure ou de l'anhydride phtalique sur le sodium-malonate d'éthyle. Le chlorure de camphoryle (ou l'anhydride camphorique) ne donne ainsi qu'un seul produit, le *camphoryle-malonate d'éthyle*

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} C=C(CO^2.C^2H^5)^2 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right. .$$

Pour préparer ce composé, on ajoute le chlorure de camphoryle à une bouillie de sodomalonate d'éthyle et de benzine, ou bien l'on verse celle-ci par petites portions dans une solution d'anhydride camphorique. Après ébullition prolongée on chasse le dissolvant au bain-marie, on reprend le résidu par l'eau et l'on abandonne l'huile insoluble à la cristallisation. Le camphoryle-malonate d'éthyle, qui se sépare ainsi d'un excès de malonate d'éthyle, est soumis à plusieurs cristallisations dans l'éther et dans l'alcool méthylique. Il se présente en cristaux orthorhombiques limpides et brillants, fusibles à 82°; il bout à 274° sous une pression de 40 millimètres. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

Dissous dans l'alcool aqueux, il est réduit par l'amalgame de sodium, la liqueur étant maintenue acide, et converti en *acide hydrocamphoryle-malonique* $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CH^2\text{-}CH(CO^2H)^2 \\ CO^2H \end{matrix}\right.$. Celui-ci cristallise dans l'alcool additionné de benzine en croûtes fusibles à 182°. Pen-

dant cette fusion, il se dédouble en CO^2 et *acide hydrocamphoryle-acétique* $C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2.CH^2.CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$, cristallisable dans l'eau bouillante en lamelles incolores, fusibles à 143-144°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'acide hydrocamphoryle-malonique est accompagné d'un produit huileux, mélange de ses éthers mono- et diéthylique, éthers acides précipitables à l'état de sels cuivriques ou d'argent. Le sel d'argent brut a été traité par l'iodure d'éthyle et l'on a obtenu ainsi l'*hydrocamphoryle-malonate triéthylique* $C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2.CH(CO^2C^2H^5)^2\\COOC^2H^5\end{matrix}$ distillant à 262-264° (80^{mm}), ainsi qu'un autre liquide distillant à 271°, dont il sera question plus loin. Maintenu en solution alcoolique avec un excès d'éthylate de sodium, l'éther triéthylique est transformé en éther monoéthylique, sans doute $C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2.CH(CO^2H)^2\\CO^2C^2H^5\end{matrix}$, dont la soponification ultérieure ne paraît pas possible, en raison du dédoublement que font subir les alcalis à l'acide hydrocamphoryle-malonique.

L'ammoniaque dédouble l'éther camphoryle-malonique, dissous dans l'éther, en malonate d'éthyle et *diamide camphorique*, qui se dépose en petits cristaux fusibles à 197-198°, solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther. La soude bouillante convertit cette diamide en *camphorimide* $C^8H^{14}.C^2O^2.AzH$ cristallisable dans l'eau bouillante en lamelles brillantes, fusibles à 248-249° et se sublimant déjà à 120°. Cette imide, que Laurent a décrite mais n'avait pas obtenue pure, se prépare aisément en chauffant à 160° une solution alcoolique d'anhydride camphorique saturée de gaz ammoniac.

La baryte dédouble l'éther camphoryle-malonique en acides malonique et camphorique. Ce dédoublement est accompagné d'un autre en CO^2 et acide *acétocamphoryle-carbonique* $CH^3CO.C^8H^{14}.CO^2H$. Cet acide cristallise dans la benzine additionnée de ligroïne en prismes orthorombiques fusibles à 95°. Il se dépose de sa solution aqueuse chaude sous forme d'une huile cristallisable en lamelles, qui fondent à 68-69° et qui constituent sans doute un hydrate.

Dissous dans l'alcool absolu avec de l'éthylate de sodium, l'éther camphoryle-malonique est dédoublé : d'une part en acide malonique et camphorate acide d'éthyle ; d'autre part un acide carbonique et une huile distillant à 271° (280° corrigé), le même produit que celui signalé à l'occasion de l'hydrocamphoryle-malonate-triéthylique; cette huile constitue les 50 ou 60 centièmes du produit total de la

réaction. Elle a pour composition $C^{13}H^{22}O^3$; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; son odeur est camphrée. Elle résiste à l'action des alcalis bouillants, mais les hydracides, notamment l'acide iodhydrique, la saponifient en produisant l'acide *acétocamphoryle-carbonique* $C^{11}H^{18}O^3$, dont elle constitue donc l'éther. Cet acide fournit par l'action de l'hydroxylamine l'*oxime* $C^{10}H^{17}(Az.OH)CO^2H$ qui cristallise en aiguilles fusibles à 169°, solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant; elle se dissout et dans les acides et dans les alcalis.

Traité à 100° par SO^4H^2 concentré, l'éther camphoryle-malonique est dédoublé en CO^2 et en un *acide bibasique* $C^{21}H^{32}O^4$, qui se précipite par l'addition d'eau. Cet acide cristallise dans l'éther en prismes brillants, qui fondent à 231°. On obtient le même acide par l'action de l'éthylate de sodium sur l'acide $C^{11}H^{18}O^3$.

ED. W.

Sur la constitution de l'apiol et de ses dérivés; G. CIAMICIAN et **P. SILBER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2283). — Par oxydation au moyen du permanganate en solution alcaline, l'isoapiol fournit, indépendamment de l'acide apiolique, un acide *apionylglyoxylique* $C^6H(OCH^3)^2(O^2CH^2)COCO^2H$, facile à séparer du premier par suite de sa solubilité dans l'eau. Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante ou la benzine, il forme de petites aiguilles légèrement jaunâtres, qui se décomposent en fondant vers 160-172°.

L'isoapiol, en solution dans l'alcool aqueux, réduit par le sodium, fournit un mélange de *dihydroapiol* $C^{12}H^{16}O^4$, qui fond à 35° et bout sans décomposition à 292°, et d'un phénol $C^{11}H^{16}O^3$, que l'on isole de la façon suivante. La liqueur alcaline, filtrée après addition d'eau qui en précipite le dihydroapiol, est chauffée doucement pour chasser l'alcool, puis distillée dans un courant de vapeur. Il passe un liquide jaunâtre, bouillant à 168° ($H = 36^{mm}$), et à 277° à la pression ordinaire.

L'étude de ce composé montre que c'est l'éther diméthylique d'une *trioxypropylbenzine*. Chauffé à 100° avec la quantité théorique d'iodure de méthyle et de potasse, il se transforme en éther triméthylique bouillant à 266-269°.

Dans les mêmes conditions, l'apiol n'est pas sensiblement attaqué.

Par l'action du brome sur l'isapiol, Ginsberg a obtenu autrefois un dérivé tribromé, auquel il convient de donner la formule $C^6Br(OCH^3)^2(O^2CH^2)C^3H^5Br^2$, car lorsqu'on le chauffe en solution

alcoolique avec du zinc en poudre et de la potasse, il se transforme en un dérivé monobromé $C^{12}H^{13}BrO^4$ fusible à 51°. En outre, par l'action du brome sur une solution d'isapiol dans l'éther sec refroidie à — 18°, on obtient un *dibromure* fusible à 75°. Ce dibromure est facilement décomposé par l'eau bouillante, et, traité par le zinc et la potasse alcoolique, reproduit l'isapiol.

L'apionol ou phénol tétratomique, dont les auteurs ont décrit précédemment l'éther tétraméthylique (*Bull.*, 3e sér., t. 3, p. 648), doit avoir pour constitution $C^6H^2(OH)^4{}_{1.2.3.4.}$, ainsi que cela résulte de l'étude de l'apione $C^6H^2(OCH^3)^2(O^2CH^2)$.

En traitant par l'acide nitrique fumant l'acide apiolique (apionecarbonique) ou l'apione elle-même en solution acétique en refroidissant à — 18°, on en obtient un dérivé dinitré qui, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 117-118°. Ce dérivé dinitré, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit une base stable à l'état de pureté et fondant à 119°. Le dérivé tétracétylé correspondant $C^9H^8O^4[Az(COCH^3)^2]^2$ fond à 133°.

Il suffit de chauffer une solution alcoolique de la base avec un excès de biacétyle ou de benzile pour obtenir des dérivés de condensation de formule

$$C^9H^8O^4\left\langle\begin{matrix} Az\text{-}C\text{-}CH^3 \\ |\quad\| \\ Az\text{-}C\text{-}CH^3 \end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad C^9H^8O^4\left\langle\begin{matrix} Az\text{-}C\text{-}C^6H^5 \\ |\quad\| \\ Az\text{-}C\text{-}C^6H^5 \end{matrix}\right.,$$

fusibles respectivement à 176 et 222°. La formation de ces azines, qui a lieu du reste en quantité théorique, indique par conséquent que les deux groupements AzH^2 sont en situation ortho, et par suite que l'apionol est le tétraoxybenzène consécutif.

L'éther tétraméthylique de l'apionol est transformé de même par l'acide nitrique en un dérivé dinitré fusible à 92°.

La constitution de l'apione est donc établie, sauf en ce qui concerne la position du groupement (O^2CH^2) par rapport aux groupes OCH^3, et par suite celle de l'apiol et de l'isapiol, puisque l'isomérie des deux composés $C^6H(OCH^2)^2(O^2CH^2)C^2H^5$ est due à la nature du radical C^3H^5 allyle-$CH^2CH{=}CH^2$ dans le premier, propényle-$CH{=}CH.CH^3$ dans le second. O. S. P.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Soc. d'Imp. Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 25.5.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 24 AVRIL 1891.

Présidence de M. A. GAUTIER.

Sont nommés membres de la Société :

MM. MARIUS OTTO, DEMONT, MELDOLA, SOURDIN, ALEXANDRE GIRARD, FLAVITZKI, HOLTZER.

Sont proposés pour devenir membres :

M. MANUEL DELANO, boulevard Saint-Michel, 18, présenté par MM. LAFON et BÉHAL.

M. JUILLARD, cours d'Herbouville, 80 (Lyon), présenté par MM. FRIEDEL et GAUTIER.

M. le comte DE CHARDONNEL, présenté par MM. FRIEDEL et A. GAUTIER.

M. COREIL, pharmacien, cours Lafayette (Toulon), présenté par MM. A. GAUTIER et M. HANRIOT.

M. JOURDIN, boulevard de Belleville, 3, présenté par MM. ADRIAN et HANRIOT.

M. BÉCHAMP présente ses observations au sujet de la communication de M. Popoff concernant le mécanisme de la formation de l'urée dans l'organisme au moyen des sels ammoniacaux. Selon M. Béchamp, la tentative de M. Popoff, qui, pour former l'urée, mettait des sels ammoniacaux en présence de la pulpe du foie, laquelle hors de l'organisme, d'après les recherches de M. Béchamp, constitue un milieu réducteur, mettait en question toute la théorie de la respiration telle qu'elle découle de tous les faits depuis Lavoisier. Sans doute la tentative n'a pas réussi.

Pour expliquer comment elle ne devait pas réussir, M. Béchamp fait remarquer que dans l'organisme l'urée n'apparaît, libre, que comme la conséquence d'une absorption d'oxygène ; et il développe cette thèse que dans l'organisme animal il n'y a pas de formation d'urée dans le sens propre du mot, c'est-à-dire par synthèse ; mais qu'elle n'y apparaît que grâce à des dédoublements complexes des

matières albuminoïdes et cela par suite d'oxydation; l'urée, d'après ses recherches, n'est qu'un terme de ces dédoublements, sa molécule étant contenue dans la molécule albuminoïde. Or, les matières albuminoïdes animales proviennent médiatement ou immédiatement des végétaux; l'organisme végétal qui est le lieu où se forme la matière albuminoïde est donc aussi le lieu où s'opère naturellement la synthèse de l'urée dont la molécule est partie intégrante de la molécule albuminoïde.

M. Gautier n'a pas à juger la théorie que vient d'exposer M. Béchamp; il se borne à faire observer qu'une partie des expériences de M. Popoff ont été faites en prenant de la pulpe du foie et du sang dans des vases ouverts à l'air. L'oxydation ne lui paraît d'ailleurs pas nécessaire pour comprendre la transformation du carbonate d'ammoniaque en urée en présence de la pulpe du foie ou autrement.

M. Friedel présente une note de M. Juillard relative aux « huiles pour rouge ». L'auteur a pu isoler des corps intermédiaires entre la ricinoléine et l'acide diricinoléine-sulfurique, en saturant par le carbonate de sodium la partie de ces huiles soluble dans l'eau, puis précipitant par le chlorure de baryum. Les huiles dérivées de l'huile de ricin n'offrent pas toujours cette réaction, qui est due à des produits secondaires formés par l'action de l'acide sulfurique sur la glycérine contenue dans la ricinoléine.

MM. Grimaux et Lefèvre décrivent divers dérivés nitrés de l'orthoanisidine qu'ils ont obtenus par l'action de l'acide azotique sur l'anisidine diméthylée et qui renferment le groupe AzO^2, tantôt dans le noyau aromatique, tantôt substitué à l'un des groupes méthyle liés à l'azote.

M. E. Grimaux fait connaître le résultat de recherches entreprises avec M. Arnaud sur la transformation de la cupréine $C^{19}H^{21}Az^2O.OH$, en quinine qui n'est autre que la méthylcupréine $C^{19}H^{21}Az^2O.OCH^3$. La cupréine sodée chauffée avec l'iodure de méthyle donne un diiodométhylate de méthylcupréine, qui possède la même teneur en iode, le même pouvoir rotatoire, le même point de fusion que le diiodométhylate de quinine. En chauffant la cupréine sodée avec CH^3Cl, ils ont obtenu une base dont le sulfate possède la solubilité, l'aspect et la fluorescence bleue du sulfate de quinine naturelle. Les auteurs poursuivent leurs recherches.

M. Béchamp, à l'appui de l'observation de M. Grimaux relative au groupe méthyle des combinaisons végétales naturelles, cite le

gaz des marais comme le produit constant des destructions des végétaux sous l'eau; le même gaz est aussi un terme nécessaire de la fermentation caproïque de l'alcool éthylique.

M. Le Bel signale une série de sels doubles formés par les chloroplatinates des bases ammoniacales; un grand nombre d'entre eux ne sont pas aptes à se combiner entre eux. Les sels suivants se combinent à molécules égales :

Chloroplatinates de tripropyl et de triéthylamine.

Chloroplatinates de diméthyl et de méthylpropylamine.

Chloroplatinates de diméthyl et de dipropylamine.

On a observé un sel très remarquable formé de 1 molécule de chloroplatinate d'éthylamine et de 3 molécules de chloroplatinate d'éthylpropylamine.

Il résulte de là que la molécule cristalline des sels simples, par analogie avec celle des sels doubles, renferme au moins 4 molécules de chloroplatinate.

Or, il est démontré que les isomères ne sont pas stables dans le bas de la série, mais on peut admettre qu'ils se conservent dans le cristal; si donc une base possède deux isomères α et β, le cristal pourra être formé par les associations diverses α^4, $\alpha^3\beta$, $\alpha^2\beta^2$, $\alpha\beta^3$ et β^4. Ceci explique les différences extraordinaires des formes cristallines des 4 chloroplatinates qui ne forment aucune série régulière.

On est amené également à supposer que la molécule cristallogénique renferme 4 molécules chimiques par la considération suivante qui est purement cristallographique. Plusieurs cristaux de la série sont cubiques; or, pour faire avec le chloroplatinate de la formule $PtCl^6(AzR^4)^2$ un groupement cubique, il faut 4, 6 ou 8 atomes de platine, puisque le tétraèdre est le solide régulier le plus simple.

Ces deux considérations réunies excluent la possibilité d'une molécule cristallogénique formée par un groupement de 3 molécules chimiques. Au contraire, si ce groupement renferme 4 molécules chimiques, on peut supposer que les 8 ammoniums sont placés chacun dans une face de l'octaèdre, c'est-à-dire se trouvent deux à deux sur les quatre axes ternaires du cube.

M. Friedel ajoute que les faits observés par M. Le Bel peuvent s'interpréter en admettant, par exemple, que les 4 molécules du sel double soient disposées suivant les quatre axes ternaires du cube, au lieu de l'être suivant les trois axes quaternaires, formant ainsi 1 molécule cristalline complexe. Cette supposition est d'accord

avec les belles observations de M. Mallard sur les cristaux pseudo-symétriques. Ceux-ci, en effet, semblent avoir pour point de départ une pareille molécule symétrique formée d'éléments de symétrie inférieure. L'accroissement du cristal pourrait alors se faire de deux manières, soit par des molécules identiques à la première s'y accolant et donnant ainsi un cristal à symétrie supérieure, réellement cubique, par exemple, soit par l'addition d'éléments de symétrie inférieure suivant les axes de la molécule première, donnant alors les cristaux pseudo-symétriques. De fait, certaines substances peuvent présenter l'un ou l'autre cas, suivant les conditions de la cristallisation.

La molécule cristallogénique première serait donc forcément composée de plusieurs molécules chimiques groupées, soit identiques entre elles, soit différentes dans le cas des sels doubles.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 72. — Sur la lévosine, nouveau principe immédiat de quelques céréales; par M. C. TANRET.

Les principes non azotés solubles des céréales, autres que les sucres, sont encore peu connus, et les auteurs les comprennent généralement sous le terme vague de dextrines. C'est d'un de ces corps, que j'ai d'abord retiré du seigle, puis, que j'ai retrouvé dans l'orge et le blé, que je vais présenter l'étude. D'après l'ensemble de ses propriétés, je proposerai de l'appeler *lévosine*.

Préparation. — Le seigle moulu est épuisé par de l'alcool à 50° et l'alcoolature additionnée ensuite de 2 volumes d'alcool à 94° qui en précipite une assez grande quantité de gomme. Après décantation, on distille et dans le résidu de la distillation on verse de l'eau de baryte, jusqu'à ce qu'une nouvelle affusion ne détermine plus qu'un précipité qui se redissout immédiatement. A ce moment on filtre, et dans la liqueur ainsi déféquée on verse de nouveau un grand excès d'eau de baryte (concentrée et chaude) jusqu'à formation d'un précipité persistant. Quant la liqueur est refroidie, on recueille ce précipité; on le lave à l'eau de baryte froide, puis on le décompose par l'acide carbonique. On sépare à chaud le carbonate de baryte; on agite la liqueur avec un peu de charbon bien lavé; on filtre et par évaporation on obtient la lévosine, mais retenant de 0,10 à 0,50 0/0 de baryte. Pour la purifier, on la redissout dans le moins possible d'alcool à 60°; on y ajoute de l'acide sulfu-

rique étendu en quantité strictement nécessaire, puis on la précipite par un excès d'alcool à 95°. Il n'y a plus qu'à la reprendre par l'eau, filtrer et évaporer.

Composition. — La lévosine desséchée à 110° a la même composition centésimale que l'amidon ou la dextrine $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$.

Voici, en effet, les chiffres des analyses :

		gr
I.	Matière	0,2985
	CO^2	0,488
	H^2O^2	0,173
II.	Matière	0,329
	CO^2	0,534
	H^2O^2	0,183

	I.	II.	Calculé pour $C^{12}H^{10}O^{10}$.
C	44.52	44.25	44.44
H	6.36	6.17	6.18
O	49.12	49.58	49.38
	100.00	100.00	100.00

Mais dans quel état de condensation se trouve le noyau $C^{12}H^{10}O^{10}$ dans la lévosine? C'est ce qu'il m'a paru intéressant de rechercher, en appliquant à cette étude la méthode Raoult. A cet effet, on a préparé une solution de 10gr,58 de lévosine dans 100 grammes d'eau distillée et on a examiné au moyen d'un thermomètre divisé en vingtièmes de degrés de combien le point de congélation était abaissé. L'observation a donné 6/20 de degré ou 0°,30. Remplaçant alors dans la formule de Raoult $M = \frac{TP}{C}$, C, qui est l'abaissement du point de congélation, et P, le poids de substance dissoute dans 100 grammes d'eau, par les valeurs données par l'expérience (0,30 et 10,58) et T par 18,5, on trouve le poids moléculaire $M = 652.4$. Or $(C^{12}H^{10}O^{10})^4 = 648$, chiffre très voisin. On en conclut ainsi que la lévosine anhydre peut être représentée par les formules $(C^{12}H^{10}O^{10})^4$ ou $C^{48}H^{40}O^{40}$.

La lévosine ne perd que très lentement ses dernières traces d'eau. Exposée anhydre à l'air elle a repris 11,4 0/0 de son poids, qu'elle a ensuite reperdus sur l'acide sulfurique. On aurait ainsi, pour le corps hydraté $(C^{12}H^{10}O^{10}.H^2O^2)^4$. Eau 11,11.

Propriétés physiques. — La lévosine est un corps blanc, amorphe, et à peu près insipide. Elle se dissout dans l'eau en toutes proportions. Très soluble dans l'alcool faible, elle ne l'est plus qu'à peine dans l'alcool à 95°. Anhydre elle se ramollit à 145°,

mais ne fond nettement que vers 160°. Sa densité est de 1,62. La lévosine est lévogyre $[\alpha_D] = -36°$ (solution aqueuse à 5 0/0), et son pouvoir rotatoire ne varie pas avec la durée de la dissolution, non plus que sous l'influence de la température, du moins dans les limites ordinaires des expériences (observations faites jusqu'à 42°).

Propriétés chimiques. — La lévosine ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne fermente pas avec la levure de bière. La diastase, qu'elle provienne de l'orge germé, du son (céréaline) ou de la salive, est sans action sur elle.

La lévosine s'hydrate sous l'influence des acides étendus avec la même rapidité que le sucre de canne. Il a suffi même de la chauffer avec de l'eau distillée à 100° en tube scellé, pendant quatre-vingt heures, pour obtenir son hydratation complète. Son pouvoir rotatoire a alors augmenté d'un peu plus du double et il s'est formé une matière sucrée ($[\alpha_D] = -76°$) d'où on a pu retirer du lévulose, ainsi qu'un autre glucose légèrement dextrogyre.

Pour traiter le mélange sucré, on a délayé de la chaux éteinte dans sa solution au 1/10e, puis refroidi à 0°. Il s'est alors formé un abondant précipité de lévuloside de chaux, qu'on a rapidement lavé à l'eau glacée et essoré à la trompe. Ayant repris les eaux de lavage, après en avoir précipité la chaux par l'acide oxalique, on les a concentrées, puis on leur a fait subir un nouveau traitement à la chaux pour en retirer le lévulose qui avait pu échapper dans la première opération. Les liqueurs filtrées et décomposées par l'acide oxalique ont donné ensuite par évaporation un résidu qui a cédé à l'alcool à 90° bouillant un glucose fermentescible, cristallisable et à pouvoir rotatoire faiblement dextrogyre $\alpha_D = +5°$.

Quant au lévuloside de chaux, après l'avoir traité selon les indications de Jungfleisch, j'en ai retiré du lévulose cristallisé ($\alpha_D = -89°$ à 14°,5 en solution aqueuse à 5 0/0).

Or, dans plusieurs opérations portant chaque fois sur 6 à 12 grammes du mélange de sucres, j'ai constamment obtenu le lévulose dans des proportions voisines des 3/4, tandis que je n'ai jamais retiré que 1/6 au plus de l'autre glucose, soit une quantité inférieure à celle que la liqueur de Fehling avait primitivement accusée. Comme les lavages ont été prolongés, il y a donc lieu d'admettre que ce glucose a été en partie détruit par les traitements à la chaux, ce qui s'accorde, du reste, avec ce qu'on sait de la grande altérabilité des glucoses sous l'influence des alcalis.

La lévosine, comme on vient de le voir, donnant en s'hydratant parties de lévulose et 1 partie d'un autre glucose, serait ainsi,

dans la théorie de M. Berthelot, un tétraglucoside de la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$ ($C^{36}H^{30}O^{30}$); son hydratation pourrait être représentée :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{36}H^{30}O^{30})+4H^2O^2=3C^{12}H^{12}O^{12}(\text{lév.})+C^{12}H^{12}O^{12}(\text{gluc. dext.})$$

Éthers. — La lévosine, en même temps que polyglucoside, est alcool polyatomique.

Chauffée avec de l'acide acétique anhydre et de l'acétate de soude bien sec, elle a donné une liqueur d'où l'eau a précipité une masse amorphe légèrement colorée, fondant à 80° et lévogyre ($[\alpha_D]=-18°$) insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, très soluble dans le chloroforme, sans saveur en solution alcoolique. C'est un éther triacétique, comme on le voit par les analyses :

	I.	II.	Calculé pour $[C^{12}H^4O^4(C^4H^4O^4)]^3$ (1).
C	49.61	47.79	50.00
H	5.65	5.90	5.55

		gr
I.	Matière	0,359
	CO^2	0,653
	H^2O^2	0,183
II.	Matière	0,419
	CO^2	0,765
	H^2O^2	0,221

Cet éther est très stable. 2 grammes chauffés à 100° avec un excès d'eau de baryte, en matras scellé, n'étaient pas complètement saponifiés au bout de soixante heures; il en restait encore 0,24. Quant à la lévosine régénérée, la plus grande partie a pu être retirée inaltérée.

Si, pour l'éthérification de la lévosine, on remplace l'acétate de soude par un fragment de chlorure de zinc, on obtient un éther plus complexe. Après avoir redissous le précipité dans l'éther et agité cette solution avec de l'eau légèrement alcaline, on obtient par évaporation de l'éther une masse jaune, se ramollissant à la chaleur de la main, à saveur très amère en solution alcoolique et tournant à droite le plan de polarisation. C'est un éther tétracétique de la lévosine $[C^{12}H^2O^2(C^4H^4O^4)^4]$. Il est très facilement saponi-

(1) L'éther tétracétique exigerait :

C	50.90
H	5.45

fiable ; mais, quand on le chauffe avec les alcalis en tube scellé, la liqueur se colore fortement, et on n'en retire plus de lévosine.

$2^{gr},50$ de cet éther tétracétique ont été chauffés une heure et demie avec $150^{cc},5$ d'eau de baryte titrant avant $1^{gr},844$ $S^2H^2O^8$ et après $0^{gr},435$; soit disparu $1^{gr},409$ $S^2H^2O^8$ équivalent à $1^{gr},826$ d'acide acétique $C^4H^4O^4$. Le calcul pour l'éther tétracétique exige $1^{gr},81$.

La lévosine, dissoute à froid dans l'acide nitrique fumant, a donné par précipitation par l'acide sulfurique une masse blanche, incristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, légèrement explosible, se ramollissant vers 55°, très amère en solution alcoolique et dextrogyre, $[\alpha_D] = +15°,6$. La composition de ce corps répond à celle d'un mélange d'éther tri et dinitrique où domine l'éther trinitrique, comme le montrent les analyses :

	I.	II.	III.	Calculé pour l'éther trinitrique $C^{12}H^4O^4(AzHO^6)^3$.	Calculé pour l'éther dinitrique $C^{12}H^6O^6(AzHO^6)^2$.
C.....	25.28	25.51	»	24.24	28.57
H.....	2.89	2.86	»	2.35	3.17
Az.....	»	»	13.11	14.14	11.11

		gr
I.	Matière.....	0,481
	CO^2.....	0,446
	H^2O^2.....	0,125
II.	Matière.....	0,656
	CO^2.....	0,614
	H^2O^2.....	0,170
III.	Matière.....	0,344
	Azote.....	$37^{cc},7$
	H.....	775
	T.....	13°,5

Quand on chauffe ces éthers nitriques avec de l'eau alcaline, la liqueur se colore fortement comme avec l'éther tétracétique. On n'a pu en retirer de la lévosine.

L'acide sulfurique dissout à froid la lévosine en donnant une liqueur noirâtre. Si on verse cette solution dans une grande quantité d'eau et qu'on précipite l'acide sulfurique par le cabonate de baryte, on obtient un sel de baryte de l'acide sulfo-conjugué de la lévosine. Le sous-acétate de plomb forme dans cette solution un précipité, mais si coloré et par conséquent si impur, qu'on n'a pas cru devoir l'analyser.

Sels. — La lévosine n'est pas attaquée par les solutions alca-

lines même bouillantes. Elle forme avec les bases des sels dont plusieurs ont été analysés. Dans les uns, les métaux monoatomiques entrent pour 1 équivalent et les métaux diatomiques pour 2, ce qui s'accorde bien avec la formule donnée par la méthode de Raoult ; tandis que dans les autres, plus basiques, les métaux diatomiques entrent pour 4 équivalents et le plomb même pour 6. Comme tous les composés dans lesquels entre la lévosine, ces sels sont amorphes ; ils sont de plus très avides d'acide carbonique, ce qui rend très difficile leur préparation à l'état de pureté. La dessiccation de ceux qui ont été analysés a été commencée dans le vide ou sur l'acide sulfurique et la soude ; puis achevée à l'étuve chauffée préalablement à 110°.

Avec la soude et la potasse, la lévosine a donné les composés $C^{48}H^{39}NaO^{40}$ et $C^{48}H^{39}KO^{40}$. On les prépare en précipitant par de l'alcool une solution de lévosine additionnée d'un excès d'alcali. Pour les analyser on les a préparés extemporanément avec une quantité connue de lévosine ; on a lavé le précipité avec de l'alcool jusqu'à réaction neutre de celui-ci, puis après redissolution du précipité dans l'eau, un simple titrage alcalimétrique a donné le poids de la soude et de la potasse fixée par la lévosine.

Pour $C^{48}H^{39}KO^{40}$. Trouvé K = 5.80 0/0. Calculé 5.69.
Pour $C^{48}H^{39}NaO^{40}$. Trouvé Na = 4.17 0/0. Calculé 3.43.

La lévosine forme avec la baryte les composés $C^{48}H^{36}Ba^{4}O^{40}$ et $C^{48}H^{38}Ba^{2}O^{40}$. Le premier s'obtient en versant un excès d'eau de baryte dans une solution de lévosine. Il est insoluble à froid dans un excès d'eau de baryte ; l'eau distillée le décompose et le transforme en un autre sel moins basique, peu soluble à froid, $C^{48}H^{38}Ba^{2}O^{40}$. Mais si dans une solution de lévosine contenant des sucres on verse de l'eau de baryte, le précipité se redissout tant que ceux-ci n'ont pas fixé une quantité déterminée de base, le glucose par exemple, équivalent pour équivalent. C'est sur cette formation du composé insoluble de lévosine et de baryte que repose, on l'a vu, le mode de préparation de la lévosine que j'ai toujours trouvée dans le seigle accompagnée d'une assez grande quantité de sucres.

0gr,964 $C^{48}H^{36}Ba^{4}O^{40}$ ont donné 0,48 $S^{2}Ba^{2}O^{8}$, soit Ba 29.27 0/0. Calculé 29.84.
1gr $C^{48}H^{38}Ba^{2}O^{40}$ a donné 0,319 $S^{2}Ba^{2}O^{8}$, soit Ba 18.75 0/0. Calculé 17.48.

La chaux en excès précipite également la lévosine. Le sel basique a pour formule $C^{48}H^{36}Ca^{4}O^{40}$. Pour l'obtenir sans excès de

chaux, on précipite une solution de lévosine par de l'eau glycérinée à 10 0/0, saturée de chaux. On lave le précipité à la trompe, d'abord avec de l'eau de chaux, puis avec de l'alcool. Le sel moins riche en chaux $C^{48}H^{38}Ca^{2}O^{40}$ se prépare en dissolvant de la chaux dans une solution contenant un excès de lévosine, puis précipitant par l'alcool faible.

1gr $C^{48}H^{36}Ca^{4}O^{40}$ a donné 0,36 $S^{2}Ca^{2}O^{8}$, soit Ca 10.55. Calculé 11.11 0/0.
1gr $C^{48}H^{38}Ca^{2}O^{40}$ a donné 0,219 $S^{2}Ca^{2}O^{8}$, soit Ca 6.44. Calculé 5.83 0/0.

La lévosine ne précipite ni par l'acétate neutre, ni par l'acétate basique de plomb ; mais en présence d'alcool elle donne avec ce dernier un précipité qui a pour formule $C^{48}H^{36}Pb^{4}O^{40}$. L'acétate de plomb ammoniacal la précipite en donnant le composé $C^{48}H^{34}Pb^{6}O^{40}$.

1gr $C^{48}H^{36}Pb^{4}O^{40}$ a donné 0,580 $S^{2}Pb^{2}O^{8}$. Pb trouvé 39.62 0/0. Calculé 39.07.
1gr $C^{48}H^{34}Pb^{6}O^{40}$ a donné 0,716 $S^{2}Pb^{2}O^{8}$. Pb trouvé 48.9 0/0. Calculé 49.17.

La lévosine, oxydée par l'acide nitrique, a donné de l'acide oxalique sans formation intermédiaire d'acide mucique. Autre caractère négatif à noter : la lévosine ne se colore pas par l'iode.

La lévosine a été trouvée dans les grains du seigle, du blé et de l'orge. Les premiers en ont donné 3 0/00 le 25 juin ; 4 le 15 juillet et 7 à la maturité complète. Or, les grains contenant à ces différentes époques 65, 51,4 et 16 0/0 d'eau, on a ainsi pour le seigle un rendement constant d'un peu plus de 8gr de lévosine par kilogramme de matière sèche.

Du blé vert examiné le 9 juillet, à peu près au même degré de développement que le seigle du 25 juin (eau 63,6 0/0) a donné la même quantité de lévosine que celui-ci. Mûr, il n'en fournit plus que 2gr.

Dans l'orge, la variation de la lévosine est encore plus grande. Ainsi, le 18 juillet, les grains verts (eau 63,2 0/0) en ont donné 7 0/00, soit 19 0/00 de matière sèche. Or, on n'en retire plus que 1gr des grains mûrs.

Dans l'avoine verte ou mûre on n'a pas rencontré de lévosine. Sa présence n'a pu également être constatée dans le maïs mûr.

La lévosine est, par sa composition et ses réactions, voisine de la triticine, retirée du chiendent par H. Mulder et de la sinistrine que Schmiedeberg et Riche et Rémond (scilline) ont extraite de la scille. Or, la triticine, la sinistrine et la scilline étant peut-être

identiques selon Tollens, j'ai tenu à en préparer avec soin une certaine quantité pour en contrôler le pouvoir rotatoire.

Pour la triticine, à laquelle Ludwig et Mulder ont assigné $\alpha_j = -49°,7$ (*Archiv. der Pharmacie*, 1873), j'ai trouvé $\alpha_D = -47°$ (solution aqueuse au 1/10°, et pour la sinistrine $\alpha_D = -40°,7$ au lieu de $\alpha_D = -41°,4$ donné par Schmiedeberg (*Zeitsch. für physiol. Chemie von Hoppe-Seyler*). La lévosine ayant pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -36°$, on voit que ces corps ont bien un pouvoir rotatoire différent. Il en est de même, et dans de plus sensibles proportions, de celui des sucres qu'ils donnent par hydratation. Pour le sucre de triticine $\alpha_j = -107°$; pour les sucres de la sinistrine $\alpha_D = -83°$; pour ceux de la lévosine $\alpha_D = -76°$.

Reste à savoir si ces corps ne seraient pas des mélanges en proportions diverses de plusieurs principes ayant des pouvoirs rotatoires différents, mais une même composition. C'est ce que je me propose de rechercher.

N° 73. — Influence des fluorures sur l'accroissement de la levure; par M. J. EFFRONT.

L'étude de l'influence de l'acide fluorhydrique et des fluorures sur l'activité de la levure (1) nous a montré : 1° que l'addition de fluorures au moût a pour conséquence d'augmenter le rendement alcoolique, et 2° que l'action de ces sels devient d'autant plus manifeste que la proportion de levure employée est moins grande.

Ces résultats nous ont naturellement amené à étudier l'influence des fluorures sur l'accroissement et le développement des cellules de levure. Nous avons fait un grand nombre d'expériences sur de la levure du commerce, ainsi que sur des produits de cultures de levure pure.

Avec la levure du commerce, provenant de l'usine Springer, nous avons procédé comme il suit :

Comme liquide nutritif, nous avons employé une solution de maltose dextrinée à 20° Baumé, qui contenait 62.35 0/0 de maltose, 8.65 de dextrine, 0.38 d'acide phosphorique, 0.71 de calcium et 2,91 de matières albuminoïdes. A un volume déterminé de ce liquide, nous avons ajouté un poids connu de levure, et, à l'aide du compteur Zeiss, nous avons déterminé le nombre de cellules de levure introduites dans le liquide. Celui-ci a ensuite reçu une quantité pesée de fluorure d'ammonium, et le tout a été abandonné à la fermentation pendant quinze heures au bain-marie à la tempé-

(1) *Bulletin* (1), t. 5, p. 476.

rature constante de 30° C. Au bout de ce temps, nous avons laissé refroidir de 5 à 8° C. et compté de nouveau les cellules.

Pour faciliter cette dernière opération, nous avons dilué le liquide avant la fermentation de 10 à 100 centimètres cubes. Après la fermentation, les portions additionnées de 1 gramme de levure par litre ont été étendues de 2 à 100 centimètros cubes, et celles qui avaient reçu 2 grammes de levure par litre l'ont été de 1 à 100 centimètres cubes. Nous avons prélevé sur chaque portion deux échantillons, et, après avoir étendu d'eau comme il vient d'être dit, nous avons fait sur chacun dix lectures.

Voici, brièvement résumés, les résultats obtenus :

1 gramme par litre.

	Nombre de cellules.
Essai-témoin	6
Essai additionné de 1^{mgr} de fluorure d'ammonium par litre	8
— 2 — —	11
— 4 — —	10
— 6 — —	9
— 10 — —	7
— 30 — —	6
— 50 — —	4

2 grammes par litre.

	Nombre de cellules.
Essai-témoin	6
Essai additionné de 0^{mgr},5 de fluorure d'ammonium par litre	8
— 1 — —	12
— 5 — —	11
— 16 — —	5
— 30 — —	4

On voit que, dans les deux cas, le nombre de cellules augmente par l'addition de fluorure d'ammonium au moût. Mais quand on dépasse la dose d'environ 6 milligrammes de fluorure d'ammonium par litre, le nombre de cellules commence à diminuer.

En calculant le nombre de cellules produites dans chaque portion pendant quinze heures, nous trouvons qu'il est relativement peu considérable.

L'essai-témoin contenait primitivement 30 cellules. Après la fermentation, le liquide, dilué de 2 à 100, nous a fourni 6 cellules. Par conséquent, il renfermait 300 cellules, et l'accroissement pendant la fermentation a été de 1 à 10. Dans l'essai additionné de

2 milligrammes de fluorure, l'accroissement s'est fait dans les rapports de 1 à 18 ; dans l'essai avec 4 milligrammes de fluorure, l'accroissement est représenté par 1 à 16.

Avec une autre levure, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Accroissement.
Essai-témoin	1 à 25
Essai additionné de 1mgr de fluorure	1 à 40
— 2 —	1 à 30
— 10 —	1 à 25
— 30 —	1 à 15

En général, par l'addition de petites doses de fluorure, l'augmentation du nombre de cellules varie de 50 à 100 0/0.

En examinant au microscope les cellules provenant de la fermentation des liquides additionnés de fluorure d'ammonium, nous avons constaté qu'elles diffèrent considérablement, par leurs dimensions et par leur transparence, de celles de la levure ordinaire. Cette différence de forme est aussi caractérisée dans les essais qui ont accusé le maximum d'accroissement que dans ceux qui ont fourni le minimum.

Dans les essais qui avaient fourni le même nombre de cellules que l'essai témoin, l'examen microscopique a révélé une modification profonde de la forme des cellules.

Ces faits nous ont conduit à supposer que la levure qui se développe sous l'influence des fluorures pourrait se comporter dans un moût sucré autrement que la levure ordinaire. Dans le but d'élucider cette question, nous avons entrepris une série d'expériences de fermentation alcoolique avec et sans fluorure.

Nous avons employé un moût de maïs filtré à 20° Baumé, additionné de doses différentes de fluorure et de levure. Nous avons opéré la fermentation à 30° C. pendant quinze heures, et, au bout de ce temps, nous avons prélevé sur chaque essai 50 centimètres cubes de liquide contenant une certaine quantité de levure formée sous l'influence du fluorure. Ces 50 centimètres cubes ont été versés dans 1 litre de moût de maïs à 20° Baumé. Après la fermentation, qui a duré trois jours, nous avons déterminé dans le moût fermenté l'alcool et l'acidité.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

SÉRIES.	numéros des essais.	FERMENTATION de quinze heures.		FERMENTATION de trois jours.	
		AzH^4Fl pour 100 centimètres cubes.	Levure.	Acidité pour 100 centimètres cubes. Soude normale.	Alcool pour 100.
		mg		cc	
Série n° I.....	1	0	0gr,5 par litre.	4.8	6.2
	2	1	—	4.6	7.0
	3	2	—	4.0	7.5
	4	10	—	2.9	10.2
	5	20	—	2.6	10.3
	6	30	—	2.5	10.6
Série n° II.....	7	0	1 gr. par litre.	3.9	8.6
	8	1	-	3.9	8.9
	9	2	—	2.5	9.0
	10	10	—	2.4	9.8
	11	20	—	2.4	10.0
	12	30	—	2.3	9.4
Série n° III.....	13	0	2 gr. par litre.	3.8	9.0
	14	1	—	3.8	9.0
	15	2	—	3.9	9.1
	16	10	—	3.2	9.4
	17	20	—	2.2	9.2
	18	30	—	2.2	9.2

On voit que, dans la première série, le rendement en alcool a été porté de 6.2 à 10.6 (maximum), et, dans la deuxième série, de 8.6 à 10.0. Dans la troisième série, l'avantage de l'emploi du fluorure est beaucoup moins considérable ; mais on constate tout de même une légère augmentation de rendement de 9.0 à 9.4.

Les essais n°s 6, 12 et 18 nous montrent que la dose de 30 milligrammes de fluorure d'ammonium, reconnue défavorable à l'accroissement de la levure, donne pourtant de bons résultats au point de vue du rendement en alcool. Nous étudierons les causes de ce phénomène dans un autre travail.

N° 74. — Action de l'acide fluorhydrique et des fluorures dans la fermentation des matières amylacées ; par M. J. EFFRONT.

Dans nos précédentes notes (1), nous avons brièvement exposé les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'influence de l'acide fluorhydrique et des fluorures sur les ferments lactique et

(1) *Bulletin* (3), t. 4, p. 337, 627; t. 5, p. 147, 476.

butyrique, sur la diastase et sur la levure. Nous sommes arrivé à la conclusion que l'on peut, en se plaçant dans des conditions convenables, empêcher l'acidification d'un moût sucré sans diminuer le pouvoir saccharifiant de la diastase, ni affaiblir l'activité de la levure.

On sait que, pendant la fermentation des matières amylacées, les dextrines non transformées par la saccharification préalable subissent une saccharification ultérieure qui est due à l'action du malt contenu dans le moût. D'autre part, la puissance du malt diminue avec l'altération du moût. En prévision de cette altération, on emploie actuellement dans les distilleries un excès de malt, ce qui nécessite un surcroît de frais et ne donne pas toujours le résultat voulu.

Les résultats que nous avons obtenus dans nos recherches sur l'emploi de l'acide fluorhydrique et des fluorures nous ont fait entrevoir la possibilité de diminuer la quantité de malt sans nuire à la fermentation. Les expériences n'ont pas tardé à confirmer nos prévisions.

Nous avons fait macérer 3 kilogrammes de maïs pendant une heure et demie à trois atmosphères, et, après avoir laissé refroidir à 60°, nous avons ajouté au macéré 420 grammes de malt sec. Après une saccharification de trois quarts d'heure à 60°, le moût a été porté à 62° pendant quinze minutes, puis refroidi à 30°. Sur le liquide obtenu, nous avons prélevé deux portions de 4 litres 750 centimètres cubes, qui ont été amenées au volume de 5 litres par l'addition d'eau et de 20 grammes de levure. L'une de ces portions nous a servi d'essai-témoin, l'autre a reçu 20 milligrammes de fluorure d'ammonium. Les 420 grammes de malt sec représentaient 14 0/0 en poids du maïs employé. Le moût, après la saccharification et avant le prélèvement des essais, avait été amené au volume de 18 litres 650 centimètres cubes. Comme le maïs employé contenait 62.5 0/0 d'amidon et le malt 70 0/0, chacune des portions de 4 litres 750 centimètres cubes renfermait 552^{gr},4 d'amidon, soit 11^{gr},048 pour 100.

Nous avons répété les mêmes expériences en employant 241^{gr},5 de malt pour 3^{kg},200 de maïs, soit 7.55 pour 100 au lieu de 14 pour 100.

Nous avons constaté : 1° que la diminution de la proportion de malt réduit considérablement le rendement en alcool, et 2° que l'addition de fluorure au moût répare les effets de cette diminution.

Les nombres suivants le démontrent clairement :

	Alcool pour 100 d'amidon.	
	Essais-témoins.	Essais additionnés de 20 grammes de fluorure.
Avec 14 pour 100 de malt.....	57.02	66.98
Avec 7.55 pour 100 de malt.....	54.30	66.07
Différence.....	2.72	0.91

Ces résultats montrent en même temps l'influence du fluorure dans la fermentation : dans le premier cas, le rendement en alcool s'est accru de 9.96 pour 100 d'amidon ; dans le second, de 11.77 pour 100.

Dans les expériences que nous venons de décrire, la saccharification avait été opérée à 60° et terminée à 62°. On sait que, dans l'industrie, on a recours à cette température de saccharification pour détruire les ferments nuisibles. En Allemagne, par exemple, la température finale de saccharification est réglée sur la qualité du malt employé. Avec un malt moisi, contenant, par conséquent, beaucoup de ferments étrangers, on atteint même la température de 64°, tandis qu'avec un bon malt on ne dépasse pas 60°. En ce qui concerne la destruction des ferments nuisibles, ce mode de travail donne de bons résultats ; mais l'élévation de température coagule une partie de la diastase, et, comme conséquence, la fermentation alcoolique se trouve ralentie.

Nous avons recherché si, par l'emploi de fluorures, on ne pourrait pas abaisser la température de saccharification sans avoir à subir, de ce fait, l'inconvénient des fermentations accessoires.

Nous avons fait macérer 8 kilogrammes de maïs à trois atmosphères pendant une heure et demie. La saccharification s'est faite pendant une heure à 60°, et pendant vingt minutes à 63°. Le moût obtenu a été filtré sur poches, refroidi à 30° et divisé en deux portions. Chaque portion a été additionnée de 4 grammes de levure par litre et abandonnée à la fermentation à la température de 30°. L'une des portions a reçu, en même temps que la levure, 6 milligrammes de fluorure d'ammonium ; l'autre a servi de témoin.

Pour nous rendre compte de l'influence de la température de saccharification sur la fermentation en présence et en l'absence de fluorure, nous avons répété les mêmes expériences en saccharifiant pendant une heure et demie à 57°. Dans les deux cas, la saccharification a été faite à l'aide de 1200 grammes de malt de très mauvaise qualité.

Nous ne donnons ici que les résultats qui concernent le rendement en alcool :

	Alcool pour 100 d'amidon.	
	Essais témoins.	Essais additionnés de 6 milligrammes de fluorure.
Saccharification à 63°.....	50.90	56.66
Saccharification à 57°.....	48.58	59.46

On voit par ces chiffres que, dans le travail sans fluorure, il y a avantage évident à élever la température de saccharification, tandis que, par l'emploi de fluorures, cette élévation de température devient inutile.

Dans une de nos précédentes notes (1), nous avons démontré que l'acide fluorhydrique favorise particulièrement l'action de la diastase à la température d'environ 30° C. Ce fait nous a déterminés à faire une série d'expériences de fermentation en supprimant complètement la saccharification préalable de l'amidon. Voici comment nous avons procédé :

Nous avons mélangé 1250 grammes de malt vert et 5 litres d'eau et agité le mélange pendant quelques minutes à intervalles de deux heures. Après quinze heures de contact, nous avons laissé reposer pendant cinq à sept heures et séparé, par décantation, le liquide clair des parties solides. En même temps, nous avons fait macérer 9 kilogrammes de maïs.

Le moût, qui sortait du macérateur à une température supérieure à 100°, a été introduit dans un récipient en fer qui contenait les drêches et l'amidon provenant des 1250 grammes de malt employé. De cette façon, nous avons formé un empois avec l'amidon du malt et détruit la diastase contenue dans les drêches. Après avoir laissé refroidir le tout à 35°, nous y avons ajouté l'infusion claire, en agitant fortement le liquide.

Le poids total du moût était de 54 kilogrammes. Sur ce moût, nous avons pris deux portions de 4 kilogrammes chacune, et nous les avons additionnées de 20 grammes de levure délayée dans l'eau. L'une des portions a reçu, en outre, 20 milligrammes de fluorure d'ammonium.

La fermentation s'est opérée pendant trois jours à la température de 30°.

	Alcool pour 100 d'amidon.
Essai-témoin	41.74
Essai additionné de 20^{mgr} de fluorure.....	63.26
Différence.....	21.52

(1) *Bulletin*, 3e série, t. 4, p. 337 et 627.

Nous avons exécuté plusieurs centaines d'expériences analogues, et, dans tous les cas, nous avons constaté que l'emploi de fluorures rendait le travail avantageux *sans saccharification préalable*. Ces résultats se passent de commentaires.

Dans toutes les expériences que nous avons relatées plus haut, les moûts fermentés non additionnés de fluorures renfermaient des doses d'acide beaucoup plus fortes que les moûts qui avaient reçu des fluorures. Ainsi, par exemple, dans les expériences ci-dessus, l'échantillon témoin accusait une acidité correspondant à $11^{cc},58$ de soude normale, tandis que l'échantillon additionné de fluorure avait une acidité représentée par $4^{cc},1$ de soude normale.

Comme l'augmentation du rendement en alcool marche toujours de pair avec la diminution du degré d'acidité, on pourrait supposer que l'acide se forme au détriment des matières fermentescibles et qu'il suffirait de détruire les ferments accessoires pour retrouver à l'état d'alcool la presque totalité des hydrocarbonés épargnés. En d'autres termes, il devrait exister un rapport constant entre l'acide et l'alcool formés. En réalité, il n'en est pas tout à fait ainsi.

En comparant les degrés d'acidité et les rendements en alcool des moûts fermentés dans les trois dernières séries d'expériences, nous obtenons les chiffres suivants :

NUMÉROS des expériences.		SANS FLUORURE.			AVEC FLUORURE.			DIFFÉRENCES.			
		Acide lactique (1).	Alcool pour 100 centimètres cubes de moût.	Amidon des vinasses pour 100 centimètres cubes.	Acide lactique.	Alcool pour 100 centimètres cubes de moût.	Amidon des vinasses pour 100 centimètres cubes.	Amidon.	Acide lactique.	Alcool.	Amidon total. Acide lactique plus amidon
Première série.	I..	0.756	6.3	0.68	0.342	7.4	0.87	0.19	0.414	1.1	»
	II.	0.855	6.0	0.45	0.342	7.3	0.87	0.42	0.513	1.3	»
Deuxième série.	III	0.486	8.4	3.51	0.261	9.35	2.46	1.05	0.225	0.95	1.[illegible]
	IV	0.567	8.0	3.24	0.279	9.8	1.76	1.48	0.288	1.8	1.[illegible]
Troisième série.	V.	1.042	4.63	1.23	0.369	6.94	0.74	0.49	0.673	2.31	1.[illegible]

(1) Nous calculons en acide lactique toute l'acidité du moût. L'erreur que nous commettons de ce fait ne change pas les résultats.

Dans l'expérience n° III, sans fluorure, la quantité d'alcool formé est de 0.95 inférieure à celle fournie par l'essai additionné de fluo-

rure. Cette diminution du rendement en alcool correspond à une augmentation de la teneur de la vinasse en acide et hydrocarbure, augmentation qui se chiffre par 0.225 d'acide lactique et 1.05 d'amidon. Les $0^{gr},225$ d'acide lactique représentant 0.202 d'amidon, nous avons, pour une différence de 0.95 d'alcool, une augmentation de 1.252 de la teneur en amidon de la vinasse, ce qui correspond à 75.08 d'alcool pour 100 d'amidon.

L'essai n° IV a donné 1.8 d'alcool pour 1.73 d'amidon dans la vinasse, soit 104.04 d'alcool pour 100 d'amidon. L'essai n° V a donné, pour une différence de 2.31 d'alcool, 1.03 d'amidon dans la vinasse, soit 224.27 d'alcool pour 100 d'amidon.

Théoriquement, 100 d'amidon fournissent 71 d'alcool. Les chiffres ci-dessus prouvent donc que l'acide lactique et l'amidon, que nous trouvons dans les vinasses des essais non additionnés de fluorure, ne correspondent nullement à l'augmentation du rendement en alcool que nous constatons dans les essais additionnés de fluorure. Il est évident qu'il se produit dans les premiers une perte d'hydrocarbonés, dont l'acide lactique formé ne donne pas la mesure. Cette destruction d'une partie d'hydrocarbonés sans production d'acide devient plus évidente lorsque nous examinons les résultats des expériences n°s I et II. Les vinasses provenant du travail sans fluorure contiennent respectivement 0.68 et 0.45 d'amidon; celles des essais additionnés de fluorure en renferment chacune 0,87. Dans ces conditions, les différences relativement peu considérables des acidités des moûts ne sont nullement en rapport avec les différences des rendements en alcool. Nous ne pouvons expliquer ce phénomène qu'en admettant une destruction partielle de l'amidon.

La transformation de l'amidon en acides s'exprime par les équations suivantes :

(1) $$C^6H^{10}O^5 + H^2O = \underbrace{2C^6H^3O^3}_{\text{Acide lactique.}},$$

(2) $$C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^4H^8O^2 + 2CO^2 + 2H^2.$$

100 parties d'amidon fournissent, par conséquent, 111.11 parties d'acide lactique et 54.32 parties d'acide butyrique.

Les données examinées plus haut nous montrent que l'amidon non transformé en alcool est représenté par des quantités d'acide inférieures à celles exigées par les équations ci-dessus. Nous avons fait un très grand nombre d'expériences dans le but d'établir un rapport constant entre l'amidon non retrouvé à l'état d'alcool

et l'acidité formée. Jusqu'à présent, nous n'avons pu obtenir même un rapport approximatif.

Nous croyons toutefois qu'une partie de l'amidon se transforme d'après les équations ci-dessus, mais que, parallèlement à cette transformation, il se produit une destruction de l'amidon par des bactéries autres que les ferments lactique et butyrique. L'augmentation du rendement en alcool, qui résulte de l'emploi de fluorures, doit être attribuée non seulement à la non-formation d'acides lactique et butyrique, mais encore à la suppression de ces bactéries actuellement inconnues, qui prennent naissance dans les moûts non additionnés de fluorures.

C'est peut-être grâce à ce fait que l'alcool provenant des fermentations en présence de fluorure n'a pas l'odeur désagréable de l'alcool ordinaire non rectifié.

N° 75. — Sur la constitution de la xylite et du xylose; par M. G. BERTRAND.

Dans une précédente communication, nous avons montré comment le xylose, ou sucre de bois, donnait, par fixation d'hydrogène, un alcool pentatomique en C^5. Cette opinion était basée sur la production d'un acétal dibenzoïque et d'un éther pentacétique, corps dont nous avons donné les propriétés et l'analyse. En préparant l'éther nitrique de la xylite, nous avons acquis une preuve nouvelle de la pentatomicité de cet alcool.

Ce composé, résultant de l'action d'un mélange nitrosulfurique sur un sirop concentré de xylite, répond en effet à la formule

$$C^5H^7(AzO^3)^5.$$

Le dosage de l'azote, effectué par la méthode de Dumas, a donné 18.33, la théorie indiquant 18.57.

C'est un liquide sirupeux, incolore, plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble, et qui détone violemment sous le choc du marteau. Chauffé rapidement sur une lame de platine, il s'enflamme à la manière du fulmicoton, sans laisser de résidu.

Mais c'est surtout l'action de l'acide iodhydrique sur la xylite qui est intéressante. Nous l'avons effectuée dans les conditions suivantes, qui donnent un bon rendement, environ 75 0/0 du nombre théorique.

La solution de xylite provenant d'un poids connu d'acétal, 60 grammes par exemple, est amenée, par concentration, au poids de 75 grammes, et versée dans une cornue spacieuse avec

20 grammes de phosphore rouge et 80 grammes d'iode. On fait passer un courant de gaz carbonique dans l'appareil et on chauffe doucement. Une vive réaction, qu'on abandonne à elle-même, se déclare presque aussitôt; elle entraîne la distillation de presque tout l'iodure formé. Quand elle est calmée, on chauffe de nouveau la cornue pour séparer les dernières portions du produit.

Le liquide rouge condensé dans le récipient est agité, jusqu'à décoloration, avec une lessive alcaline faible, lavé à l'eau distillée et desséché sur du chlorure de calcium. C'est un iodure d'amyle. L'iode y a été dosé par calcination avec de la chaux pure. On a trouvé 64.38; le calcul donne 64.14 pour $C^5H^{11}I$.

Soumis à l'action de la chaleur, il bout, comme l'iodure d'éthyle-propyle, vers + 146° (P = 750^{mm}), en subissant une décomposition partielle.

Si nous acceptons la formule admise jusqu'ici pour le xylose :

$$CH^2.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH.OH\text{-}C.OH.$$

la xylite devra s'écrire

$$CH^2.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH^2OH$$

et les iodures correspondants seront au nombre de trois :

$$CH^2I\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3,$$

$$CH^3\text{-}CHI\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3,$$

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHI\text{-}CH^2\text{-}CH^3.$$

C'est le second que nous avons obtenu. Aussi donne-t-il, par substitution de l'oxhydrile à l'iode, du méthylpropylcarbinol :

$$CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3.$$

Il suffit, pour opérer cette transformation, de le chauffer avec un lait d'hydrate de plomb, au réfrigérant ascendant, pendant une vingtaine d'heures. On distille ensuite. Les premières portions qui passent, séparées d'un peu d'iodure non attaqué, sont soumises à une deuxième distillation, dans l'appareil de M. Schlœsing servant au dosage de l'ammoniaque. On recueille un liquide formé de deux couches. Par addition de carbonate de potassium on augmente un peu l'épaisseur de la couche surnageante, qui est décantée et desséchée avec du carbonate de potassium fondu.

C'est du méthylpropylcarbinol, dont le point d'ébullition est situé à + 119° (P = 759^{mm}).

Ainsi la xylite dérive d'un carbure à chaîne linéaire : l'éthylpro-

pane. Elle en est l'alcool pentatomique, et la formule admise pour le xylose est exacte, puisque ce dernier sucre est l'aldéhyde de la xylite.

(Fait au laboratoire de chimie appliquée aux corps organiques au Muséum.)

N° 76. — Action du chlorure de benzyle sur l'orthotoluidine; par M. Ch. RABAUT.

En chauffant ensemble 1 molécule de chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$ avec 2 molécules d'orthotoluidine, en vase ouvert et à 165-175° pendant quarante heures, on obtient une masse solide remplie de cristaux. Le produit obtenu, traité par du carbonate de soude en solution aqueuse, donne un précipité huileux de couleur marron foncé qui, repris par la benzine et distillé sous pression réduite, après avoir donné de l'orthotoluidine, donne une huile à à peine jaune, qui passe à 200-210° sous 15 à 25 millimètres de pression.

Cette huile se solidifie bientôt en cristaux sous forme de houppes qui, purifiées par cristallisation dans l'alcool, fondent à 56-57°.

Ce corps doit être la benzylorthotoluidine et doit prendre naissance d'après la réaction

$$C^6H^5.CH^2Cl + 2[C^6H^4.CH^3.AzH^2] = C^6H^4.CH^3.AzH.CH^2.C^6H^5 + HCl.C^6H^4.CH^3.AzH^2.$$

En effet, ce corps donne à l'analyse :

	Théorie pour $C^6H^4.CH^3.AzH.CH^2.C^6H^5$.	Trouvé.
C	84.49	»
H	8.02	»
Az	7.48	7.45-7.57
	99.99	

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine, etc.

Traité par des matières oxydantes, il donne du vert.

Les acides le dissolvent facilement en donnant des sels bien cristallisés qui sont facilement dédoublés par l'eau.

Chlorhydrate, cristaux blancs solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud ; il donne à froid avec le chlorure de platine un sel double jaune en gros cristaux peu solubles.

L'acétate, le sulfate, le nitrate, l'oxalate sont blancs.

La benzylorthotoluidine, chauffée avec de l'iodure d'éthyle,

donne la benzyléthylorthotoluidine, huile jaunâtre bouillant vers 230° sous 20 à 25 millimètres de pression.

	Théorie pour $C^6H^4 < {CH^3 \atop Az < {CH^2.C^6H^5 \atop C^6H^5}}$.	Trouvé.
C	85.33	»
H	8.44	»
Az	6.22	6.20-6.39
	99.99	

Ce corps n'a plus de caractères basiques.

Le dérivé acétylé de la benzylorthotoluidine est solide et distille à 280-285° sous 15 à 20 millimètres. Il donne un dérivé nitré jaune non encore étudié.

L'auteur continue cette étude, ainsi que celle des corps analogues, dans la série de la paratoluidine.

(Laboratoire de M. P. Schützenberger au Collège de France.)

N° 77. — Note sur une combinaison cristallisée d'alcool absolu et de bisulfure de sodium (1); par **M. L. DEMONT.**

On sait qu'il existe des combinaisons entre l'alcool absolu et différents sels métalliques, principalement les chlorures, combinaisons dans lesquelles l'alcool joue le rôle de l'eau d'hydratation dans les sels hydratés ; c'est ainsi que le chlorure de zinc, ZnCl, fixe une molécule d'alcool ; le chlorure de calcium, CaCl, deux l'azotate de magnésie, trois, etc.

Les sulfures peuvent aussi donner naissance à des combinaisons du même genre, et je me propose dans la présente note de décrire une combinaison moléculaire relativement stable de l'alcool avec l'un des sulfures de sodium, dans laquelle, à l'inverse des combinaisons obtenues généralement, plusieurs molécules de bisulfure NaS^2 se fixent sur une seule d'alcool et la retiennent avec énergie.

Un mélange de monosulfure et de polysulfures de sodium anhydres et finement pulvérisés étant mis en contact avec de l'alcool absolu, peu à peu cet alcool prend une coloration jaunâtre, et il se produit en même temps une élévation de température.

Cette variation thermique, bien que faible, est nettement perceptible. Le mélange est alors porté à l'ébullition au bain-marie, et une fois amorcée ainsi, l'action se déclare plus vive et l'ébullition se continue d'elle-même quelques instants. Après refroidisse-

(1) Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. le professeur Prunier.

ment, on filtre pour séparer les sulfures non attaqués, et dans la liqueur claire, alors jaunâtre, on verse de l'éther. Il se produit presque immédiatement un précipité.

Si l'éther a été parfaitement desséché, on obtient un précipité abondant, *dense*, *grenu*, à peine cristallin, qui tombe rapidement au fond du matras, où sa texture *flocouneuse* lui fait occuper un volume considérable par rapport à son poids. Ou bien l'éther n'a été qu'en partie séché, et l'on voit apparaître de beaux cristaux aiguillés, blancs, brillants, nettement définis ; en même temps on retrouve la poudre cristalline mentionnée dans le premier cas. Il semble que le corps précipité prenne, dans l'éther légèrement aqueux, de l'eau de cristallisation ; après quoi l'éther, redevenu anhydre par cette cristallisation, donne le précipité *grenu*, *dense* et *floconneux*.

Quoi qu'il en soit, le précipité obtenu peut être facilement séparé de la solution éthérée; le seul point important est une grande rapidité à apporter dans cette opération : ce corps est extrêmement avide d'eau et entre en déliquescence aussitôt que l'éther est évaporé.

On pouvait penser, au premier abord, que ce précipité était dû à l'action de l'éther sur l'éthylate sodique ($C^4H^5NaO^2$) et composés analogues qui pouvaient se former, surtout pendant l'ébullition, aux dépens du sodium contenu dans le mélange des sulfures et de l'alcool absolu ; mais une expérience préalable montra que de l'éthylate formé de toutes pièces par le sodium réagissant sur l'alcool absolu et maintenu en ébullition par un excès d'alcool, ne précipite aucunement par l'éther, même anhydre.

Le précipité une fois isolé, et essoré rapidement sur du papier, est placé dans un dessiccateur à acide sulfurique, dans lequel il perd un peu plus de 40 0/0 de son poids.

Ce même résultat est obtenu à l'étuve + 100° au bout de quelques heures, et c'est sur le corps parfaitement stable dans ces deux conditions que les analyses sont faites.

Enfin il est à noter que ce corps, placé quelques jours dans le dessiccateur sec et à la pression ordinaire, s'est transformé en un mélange d'hyposulfite et de sulfite de sodium et d'un peu de soufre.

Les résultats des analyses sur les éléments constituant cette combinaison conduisent à la formule brute $C^4H^6O^2 + 9(NaS^2)$ rapportée à 1 molécule d'alcool.

Le dosage du carbone (par le chromate de plomb) a donné :

Trouvé.	Calculé.
4.2 à 4.5	4.4

L'hydrogène, en eau :

Trouvé.	Calculé.
1.5 à 1.8	1.12

Le soufre, dosé par la méthode au permanganate de potasse de M. Prunier :

Trouvé.	Calculé.
51 à 51.5	53.23

Le sodium, dosé à l'état de sulfate de soude :

Trouvé.	Calculé.
38.3 à 38.9	38.26

L'oxygène (par différence) :

Trouvé.	Calculé.
3 à 5	2.94

En se reportant à la combinaison cristallisée obtenue initialement, on voit que la proportion d'alcool engagée dans les cristaux, recueillis à froid, correspond à 46 0/0. La combinaison initiale serait donc $NaS^2C^4H^6O^2$ (molécules égales), lequel corps, desséché à l'étuve Gay-Lussac, ne garderait qu'une seule molécule d'alcool pour 9 de bisulfure, ainsi qu'il résulte des analyses ci-dessus.

Ces résultats montrent, en particulier, qu'il convient de tenir compte des formations de cet ordre dans les dosages de carbone, toutes les fois que l'on provoque la cristallisation de composés sulfurés organiques ou minéraux, au sein d'un mélange d'alcool et d'éther.

N° 78. — Dosage de l'acétone dans les alcools dénaturés; par M. Léo VIGNON.

Les alcools destinés aux usages industriels sont ordinairement dénaturés au moyen de méthylène devant, entre autres conditions, renfermer 20 à 25 0/0 d'acétone. Le dosage de cette substance dans les alcools industriels est donc un problème analytique qui se présente souvent.

Tous les dosages d'acétone s'effectuent en utilisant la réaction de Lieben qui consiste à transformer, par l'action simultanée de l'iode et de la soude, l'acétone en iodoforme. Krämer a appliqué cette réaction au dosage de petites quantités d'acétone dans l'alcool méthylique, et j'ai moi-même étudié et décrit dans quelles condi-

tions elle pouvait être mise en œuvre pour le dosage de l'acétone dans les méthylènes de dénaturation (*Bull. de la Soc. chim.*, 3e série, t. 3, p. 595).

La méthode telle que je l'ai formulée à cette occasion n'est pas applicable *à priori* en présence de l'alcool éthylique. Cependant, une nouvelle étude m'a montré qu'il était possible, en prenant certaines précautions, d'utiliser la réaction de Lieben pour le dosage de l'acétone dans les alcools dénaturés, c'est-à-dire en présence d'une grande quantité d'alcool éthylique.

Voici d'abord les expériences qui ont servi de base à la méthode nouvelle.

I. — Si l'on fait agir l'iode et la soude sur l'acétone en présence de l'eau, deux réactions principales, distinctes (*a*) et (*b*) se manifestent :

$$(a)\quad (CH^3)^2CO + 6I + 4NaOH = CH^3COONa + CHI^3 + 3NaI + 3H^2O,$$

$$(b)\quad 6I + 6NaOH = 5NaI + NaIO^3 + 3H^2O.$$

Suivant les milieux, les conditions, l'une de ces réactions prédomine plus ou moins. Dans le cas le plus favorable, en supposant que la réaction (*b*) soit sensiblement nulle, on trouve que pour transformer en iodoforme CHI^3, une molécule d'acétone $(CH^3)^2CO$ (58), il faut 6 atomes d'iode libre ($127 \times 6 = 762$); soit pour 1 gramme d'acétone, 13gr,1 d'iode.

Mais cette condition ne se rencontre jamais. Dans la pratique, les réactions (*a*) et (*b*) coexistent toujours, et parfois l'équation (*b*) prédomine à tel point, que pour transformer toute l'acétone en iodoforme il faut employer jusqu'à 145 atomes d'iode au lieu de 6, soit 24 fois la quantité théorique.

II. — En présence d'alcool méthylique en excès, pour des mélanges renfermant 20 à 25 0/0 d'acétone, il faut employer pour une molécule d'acétone 13,7 atomes d'iode libre ; soit pour 1 gramme d'acétone, 30 grammes d'iode.

Ce fait résulte des expériences relatées dans ma note antérieure.

III. — L'alcool éthylique exerce sur le sens de la réaction une influence remarquable :

Seul, dans les conditions spécifiées, il ne donne pas d'iodoforme ; mélangé à l'acétone, il s'oppose à la formation de l'iodoforme et tend à faire prédominer la réaction b.

Les expériences suivantes établissent ces deux propositions.

a. 5 centimètres cubes d'alcool éthylique pur ont été amenés à

250 centimètres cubes avec de l'eau distillée. A 5 centimètres cubes de cette liqueur, on a ajouté 10 centimètres cubes de solution de soude binormale, puis, après mélange, 5 centimètres cubes de liqueur d'iode binormal; on a agité, épuisé immédiatement par 10 centimètres cubes d'éther à 65°; 5 centimètres cubes d'éther, évaporés à la température ordinaire, n'ont laissé aucun résidu.

b. 5 centimètres cubes d'acétone à 55, 5 0/0 ont été amenés à 250 centimètres cubes avec de l'eau distillée. 5 centimètres cubes du mélange, additionnés de 40 centimètres cubes de NaOH binormale, puis de 20 centimètres cubes d'iode binormal, ont donné une quantité d'iodoforme correspondant à 55,34 0/0 d'acétone.

c. Une liqueur préparée avec 5 centimètres cubes d'acétone à 55,5 0/0, 5 centimètres cubes d'alcool éthylique pur, eau pour faire 250 centimètres cubes, traitée comme en *b*, n'a plus donné qu'une quantité d'iodoforme correspondant à 28,54 0/0 d'acétone.

IV. — L'aldéhyde favorise la formation d'iodoforme :

d. 5 centimètres cubes d'une liqueur formée de : 5 centimètres cubes d'acétone à 55, 5 0/0, mélangés de 5 centimètres cubes d'aldéhyde éthylique pure, 240 centimètres cubes d'eau distillée, ont donné, en effet, dans les conditions précédentes, 95,93 0/0 d'acétone.

V. — Un mélange M composé en majeure partie d'alcool éthylique, sans aldéhyde, renfermant 5 0/0 en volume d'acétone pure, a servi à préparer avec l'eau distillée trois liqueurs A, B, C, contenant 5, 10, 25 centimètres cubes de M dans 250 centimètres cubes. Après avoir traité 5 centimètres cubes de chaque liqueur par 10 centimètres cubes de NaOH binormale, et 5 centimètres cubes d'iode binormal, l'iodoforme étant pesé, on a obtenu les résultats suivants :

	Quantités de M employées.	Acétone obtenue.		Théorie.
	cc	gr		gr
A.....	0,1	3,92	pour 100cc	4,07
B.....	0,2	3,62	—	4,07
C.....	0,5	3,02	—	4,07

La proportion d'acétone trouvée diminue donc quand on augmente la proportion de liqueur alcoolique. On a constaté, en outre, que les eaux de A ne donnent plus d'iodoforme, tandis que B et C en fournissent encore par la liqueur d'iode.

En somme, pour transformer $\frac{0^{cc},1 \times 0,8}{20} = 0^{gr},004$ d'acétone en iodoforme, 5 centimètres cubes d'iode binormal, ou $1^{cc},27$ d'iode

libre, ont été nécessaires; soit pour 1 centimètre cube d'acétone (1 mol.), 317 grammes d'iode (145 at.).

En résumé, pour doser l'acétone dans les alcools dénaturés, on devra opérer de la façon suivante:

Après avoir recherché l'aldéhyde, et l'avoir éliminée au besoin suivant les indications de M. Bardy, on prélèvera 5 centimètres cubes qu'on amènera à 250 centimètres cubes avec de l'eau distillée (A).

Dans une éprouvette à pied, graduée, de 100 centimètres cubes, bouchée à l'émeri, on introduira 10 centimètres cubes de soude binormale [(2NaOH (en gr.) = 1 litre)] et 5 centimètres cubes de mélange A.

Après avoir agité, on versera dans l'éprouvette 5 centimètres cubes d'iode binormal [(2 I + 2KI) en gr. = 1 litre)], on agitera de nouveau; par l'addition de 10 centimètres cubes d'éther à 65°, on dissoudra l'iodoforme ayant pris naissance. En pesant le résidu correspondant à l'évaporation de 5 centimètres cubes d'éther, dans les conditions connues, il sera facile de connaître la quantité d'acétone. *Mais l'essai ne devra être accepté comme définitif que s'il est corroboré par un dosage effectué avec une quantité double d'iode et de soude.* On devra répéter les essais jusqu'à ce que deux dosages effectués avec des quantités d'iode et de soude dont l'une soit double de l'autre, aient conduit à des résultats sensiblement identiques.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 79. — Trompe de Sprengel remontant automatiquement son mercure à l'aide de la trompe à eau; par M. A. VERNEUIL.

L'emploi de la trompe de Sprengel pour l'obtention du vide nécessaire aux études de fluorescence exige une surveillance continuelle pour relever le mercure lorsque le réservoir inférieur est plein.

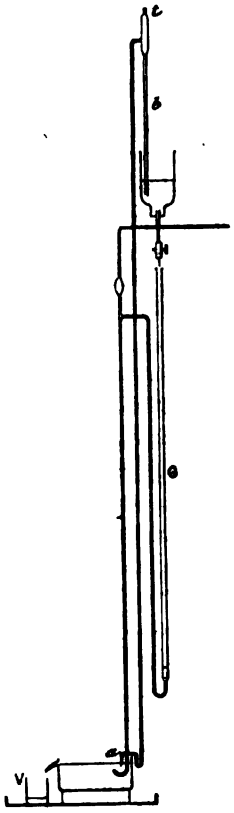
M. Crafts (1) a déjà proposé un appareil permettant de ramener au réservoir supérieur le mercure écoulé.

Le jeu de cette machine consiste à relever d'un seul coup une assez grande masse de mercure à l'aide de l'air comprimé; sa construction devient par cela même assez compliquée.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 41, 1884, p. 322.

J'obtiens le même résultat d'une manière beaucoup plus simple en produisant la montée du mercure au fur et à mesure de sa chute, à l'aide d'une aspiration obtenue par une trompe à eau, en entraînant, par un phénomène inverse à celui qui se passe dans la trompe même, une petite quantité de mercure par une plus grande quantité d'air.

Il devient alors possible de remonter, dans ces conditions, le mercure à deux mètres de hauteur en utilisant un vide de 30 centimètres de mercure environ, c'est-à-dire une dépression très inférieure à celle que fournit la trompe à eau.



La figure ci-contre indique les détails de l'appareil qu'on peut aisément adapter à toutes les pompes à chute de mercure.

Le tube *a*, d'un diamètre intérieur de 3 millimètres environ, affleure, par son extrémité taillée en biseau le mercure de la cuve inférieure de la trompe; il est recourbé puis remonte jusque dans la portion élargie du tube *b* où il débouche à 40 centimètres environ du niveau du mercure du réservoir supérieur, dans lequel plonge le tube *b* dont le diamètre intérieur est d'environ 6 millimètres. La portion supérieure de ce tube communique en *t* avec l'orifice d'aspiration d'une pompe à eau.

La construction de ces tubes est très simple, puisqu'il n'y a aucun inconvénient à les former de plusieurs tronçons réunis par des tubes de caoutchouc.

Lorsqu'on commence à faire le vide avec la trompe de Sprengel, le tube de garde G se vide d'abord très rapidement; cette masse de mercure arrivant brusquement dans la cuve ne pourrait être remontée que si l'on donnait au tube plongeur *b* une hauteur de 76 centimètres tout à fait inutile pour subvenir au débit ordinaire de la trompe. Aussi il est plus simple de recueillir comme de coutume cette première masse de mercure dans le verre V et de ne commencer à produire l'aspiration de la trompe à eau que lorsque le régime normal est établi.

A partir de ce moment il n'y a plus à s'occuper du mercure, qui remonte automatiquement dans le réservoir supérieur.

Je ferai remarquer, en terminant, que par son contact avec l'air dans le tube d'aspiration, le mercure divisé éprouve une purification puissante, puisqu'il se trouve dans les conditions qui réalisent, d'après M. Crafts (1) et M. Maumené (2), l'oxydation des métaux étrangers qu'il peut accidentellement contenir.

N° 80. — Composition des eaux-de-vie et des alcools du commerce; par M. Ed. MOHLER.

Les produits étrangers à l'alcool éthylique que l'on sait actuellement être contenus dans les alcools d'industrie et les eaux-de-vie du commerce sont : les acides; les éthers; les aldéhydes; le furfurol; les alcools supérieurs; les produits azotés (ammoniaque, amides, bases pyridiques et alcaloïdes).

La proportion de ces différentes impuretés n'est pas considérable ; elle dépasse rarement le 1/1000 et souvent atteint une teneur beaucoup plus faible, le 1/100000 et quelquefois, pour le furfurol et les produits azotés, le 1/1000000.

De là la grande difficulté d'arriver à une méthode pratique.

Lorsqu'on veut faire des fractionnements, il faut une grande quantité de liquide et par cela même cette méthode est inapplicable pour les analyses courantes.

Le procédé que nous indiquons permet, en se servant de réactifs très sensibles, d'effectuer le dosage de toutes ces impuretés avec 500 centimètres cubes de l'échantillon à analyser, et de reconnaître encore : 1/200000 d'acide; 1/200000 d'éthers; 1/1000000 d'aldéhydes; 1/10000000 de furfurol; 1/100000 d'alcools supérieurs; 1/10000000 de produits azotés.

Les *acides* sont exprimés en acide *acétique* et dosés par une liqueur normale décime de potasse.

Les *éthers* sont évalués en acétate d'éthyle et dosés par saponification avec une liqueur $\frac{N}{10}$ de potasse.

Les *aldéhydes* sont exprimées en *aldéhyde éthylique* et dosée colorimétriquement, après traitement à la rosaniline bisulfitée, par

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 42, p. 856.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 42, p. 898.

comparaison avec une liqueur type d'aldéhyde au 1/20000 traitée d'une façon identique.

Le *furfurol* est dosé par réaction colorée avec l'acétate d'aniline, et comparaison colorimétrique avec une liqueur type de furfurol au 1/500000, traitée d'une façon identique.

Les alcools supérieurs sont exprimés en *alcool isobutylique* (ou en alcool amylique quand on a affaire à des alcools d'industrie), et dosés par réaction colorée de l'acide sulfurique sur l'alcool débarrassé des aldéhydes, au moyen de biphosphate d'aniline, et comparaison colorimétrique avec une solution type d'alcool amylique ou isobutylique au 1/5000, traitée d'une façon identique.

Les *produits azotés* sont évalués en *ammoniaque* et divisés en deux groupes correspondant :

1° Aux corps dégageant directement de l'ammoniaque par addition de KOH (ammoniaque saline et amides);

2° A ceux qui ne dégagent de l'ammoniaque que sous l'influence du permanganate de potasse alcalin (bases pyridiques et alcaloïdes).

L'ammoniaque produite dans l'un et l'autre cas, est traitée par le réactif de Nessler (iodomercurate de potassium et dosée par comparaison avec une solution type de chlorhydrate d'ammoniaque renfermant 0gr,0001 d'ammoniaque par centimètre cube et traitée d'une façon identique.

Nous avons appliqué cette méthode d'analyse des alcools à la détermination de la marche que suit l'épuration d'un flegme d'industrie pendant le travail de la rectification.

Pour cela, nous avons chargé la chaudière de l'appareil à rectifier (système Savalle) avec une quantité de flegmes représentant 100 hectolitres d'alcool à 100°, et après les avoir neutralisés par addition de lessive de soude, nous les avons étendus d'eau jusqu'à production d'un volume total de 300 hectolitres.

Le tout a été soumis à la distillation; cette opération a duré cinquante-trois heures, et l'alcool recueilli correspondait aux sept qualités que l'on appelle dans l'industrie : mauvais goûts de tête, moyens goûts de tête, surfin de tête, extra-fin, surfin de queue, moyens goûts de queue et mauvais goûts de queue; mis à part chacun dans un bac spécial dont on préleva deux litres qui furent soumis à l'analyse.

Le résultat de ces analyses exprimé en grammes par hectolitre d'alcool à 100°, est consigné dans le tableau suivant :

Marche de l'épuration d'un flegme de mélasse dans une colonne à rectifier (système Savalle).

	Composition en grammes par hectolitre d'alcool à 100°, des différentes qualités d'alcool formées pendant la rectification.							Composition par hectolitre d'alcool à 100°, du flegme et des eaux résiduaires.	
	Mauvais goûts de tête.	Moyens goûts de tête.	Surfin de tête.	Extra-fin.	Surfin de queue.	Moyens goûts de queue.	Mauvais goûts de queue.	Flegmes.	Eaux résiduaires.
Acides en acide acétique.....	7.20	3	3	1.80	1.80	2.4	6	124	59.56
Éthers en éther acétique.....	267.5	79.2	13.2	5.20	8.8	13.6	70.4	59	16.63
Aldéhydes en aldéhyde éthylique..	463.2	144.0	2.4	traces très faibles	0	traces	8	21.6	»
Furfurol.....	0	0	0	0	traces	0.60	6.60	0.15	»
Alcools supérieurs en alcool amylique.....	0	0	0	0	2.58	2500	9000	337.0	»
Produits azotés en ammoniaque...	0.525	0.36	0.12	0.08	0.16	0.22	1.55	0.54	0.20
Total des impuretés.....	738.425	226.56	18.72	7.08	13.34	2516.82	9092.55	542.29	76.39
Coefficient d'impureté ou poids des impuretés par 100 volumes d'alcool à 100°.....	0.73	0.22	0.018	0.007	0.013	2.51	9.09	0.54	»
Volume en hectolitres.....	1.63	8.55	24.20	28.32	27.84	5.52	1.91	97.07	200

Il ressort de ce tableau que les alcools bons goûts (surfins et extrafins), constituent 80 0/0 du volume total du flegme soumis à la rectification et peuvent être considérés comme presque chimiquement purs, puisqu'ils ne contiennent qu'une proportion d'impureté variant de 70 à 187 milligrammes par litre.

Que les mauvais goûts de tête ne renferment pour ainsi dire que des éthers et des aldéhydes et sont dix fois moins impurs que les mauvais goûts de queue, qui contiennent une très grande quantité d'alcools supérieurs, principalement de l'alcool amylique, et une petite quantité d'éthers et d'aldéhydes à point d'ébullition élevé.

Si on se reporte à l'analyse du flegme, on constate que d'une part, le furfurol et les bases étant en quantité négligeable et, d'autre part, les acides libres très facilement enlevés par saturation à la soude, il ne reste plus comme élément important que les alcools supérieurs qui viennent en première ligne, puis les éthers et enfin les aldéhydes.

L'analyse des alcools passés à la distillation fait ressortir que le surfin de tête et l'extrafin sont exempts d'alcools supérieurs, que le surfin de queue seul en contient une petite quantité, tandis que la presque totalité a passé dans le petit volume de $7^{hlit},43$ de moyens et mauvais goûts de queue.

Il en résulte que l'importance de la proportion des alcools supérieurs, tout en étant quantitativement très grande est cependant secondaire au point de vue de la rectification, puisque ces produits sont aussi facilement éliminables.

Il en est de même pour les aldéhydes dont la presque totalité se concentre dans les $10^{hlit},18$ de mauvais et moyens goûts de tête.

Quant aux éthers, ce sont les produits qui paraissent être les plus difficiles à séparer de l'alcool par la rectification puisqu'à eux seuls, ils constituent les 70, 74 et 65 0/0 des impuretés passées dans les alcools bons goûts.

Si maintenant on considère le tableau qui donne la totalité des impuretés passées à la distillation, on remarque qu'elle constitue les 66.65 0/0 de la totalité des impuretés contenues dans le flegme.

TABLEAU

Marche de l'épuration d'un flegme de mélasse dans une colonne à rectifier (système Savalle).

(Poids total des impuretés contenues dans les flegmes et retrouvées dans les différentes qualités d'alcool formées pendant la rectification, et dans les eaux résiduaires.)

	VOLUME en hectolitres.	ACIDES en acide acétique.	ÉTHERS en acétate d'éthyle.	ALDÉHYDES en aldéhyde éthylique.	FURFUROL.	ALCOOLS supérieurs en alcool amylique	PRODUITS azotés en ammoniaque.	TOTAUX.
		gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Mauvais goûts de tête	1,63	11,73	436,02	715,01	0	0	0,855	1203,61
Moyens goûts de tête	8,55	25,65	677.16	1231,25	0	0	3,078	1937,08
Surfin de tête	24,20	72,60	319,44	58,08	0	0	2,900	453,02
Extra-fin	28,32	50,97	147,26	traces	0	0	2,265	200,49
Surfin de queue	27,84	49,03	244,99	0	traces	71,82	4,454	370,29
Moyens goûts de queue	5,52	13,24	75,07	traces	3,31	13800,00	1,258	13892,87
Mauvais goûts de queue	1,91	11,46	134,46	15,28	12,60	17190,00	2,960	17366,76
Totaux des produits passés dans l'alcool	97,97	234,68	2034,40	2059,57	15,90	31061,82	17,570	35424,12
Eaux résiduaires	200	11913,60	3326,60	0	0	0	40,0	15279,60
Totaux généraux	»	12148,28	5360,40	2059,57	15,90	31061,82	57,57	50703,72
Flegmes	97,97	12148,28	5780,23	2116,15	14,69	33015,89	52,90	53182,15
Pertes et erreurs d'analyse	»	»	419,83	56,58	»	1954,07	»	2424,48

Impuretés passées dans l'alcool	66.65 %	Du poids total des impuretés contenues dans le flegme.	
Impuretés passées dans les eaux résiduaires	28.76		
Pertes et erreurs d'analyse	4.59		
Impuretés passées dans les alcools bons goûts. — Surfin de tête	0.15 %	Du poids total des impuretés contenues dans les flegmes.	
Extra-fin	0.37		
Surfin de queue	0.69		
Total	1.91 %		

Influence de la proportion des éthers contenus dans les alcools bons goûts — Surfin de tête	70 %	Du poids total des impuretés contenues dans ces alcools.	
Extra-fin	74		
Surfin de queue	65		
Impuretés passées dans les alcools mauvais goûts — De tête	5.90 %	Du poids total des impuretés contenues dans les flegmes.	
De queue	58.54		
Total	64.74 %		

Parmi ces 66.65 0/0 d'impuretés, 1.91 0/0 seulement se retrouvent dans les 80 hectolitres d'alcools bons goûts produits pendant la rectification, tandis que la presque totalité, 64.74 0/0 a passé dans les 17.61 hectolitres d'alcools mauvais goûts.

Les 33.35 0/0 d'impuretés restantes, se retrouvent partiellement dans les eaux résiduaires restées dans la chaudière; le reste constitue la perte et les erreurs d'analyse.

Ces eaux résiduaires contiennent, à l'état de sels de soude, la presque totalité des acides, et 39.1 0/0 du poids total des éthers; elles renferment en outre 18.2 0/0 des éthers à l'état libre et 75.6 0/0 du poids total des bases.

Ces 39.1 0/0 d'éthers, contenus dans les eaux résiduaires à l'état de sels de soude, proviennent de l'action du carbonate de soude formé pendant la neutralisation du flegme sur les éthers qui y sont contenus.

Si on prend l'acidité du flegme en présence ou en l'absence d'acide carbonique, la différence donne la quantité de soude qui, à l'état de carbonate, a saponifié une partie des éthers; cette quantité a été trouvée correspondre à $2^{kg},270$ d'acétate d'éthyle pour la totalité des flegmes. En additionnant ces $2^{kg},270$ avec les éthers passés dans l'alcool et ceux contenus dans les eaux résiduaires, on obtient un total de 5360 grammes qui se rapproche assez du poids des éthers contenus dans le flegme. La perte en alcools supérieurs ($1^{kg},954$) est surtout attribuable à la petite quantité qui reste toujours sur les plateaux supérieurs de la colonne à la fin de la rectification.

En résumé, il résulte de ce travail : que la rectification des flegmes donne des alcools bons goûts presque entièrement purs, dont la toxicité attribuable aux produits étrangers à l'alcool éthylique peut être considérée comme nulle ;

Qu'au contraire les alcools mauvais goûts contiennent une très grande proportion de produits nuisibles étrangers à l'alcool éthylique ;

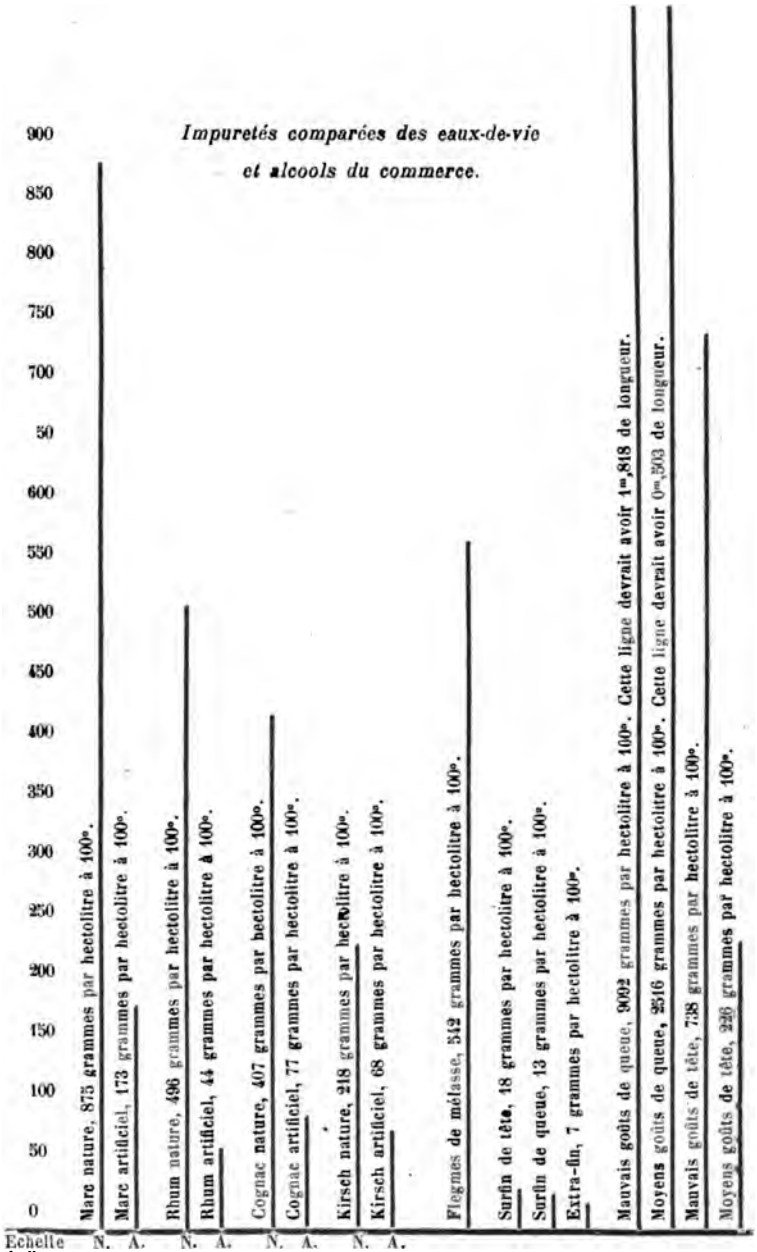
Que si les premiers étaient seuls livrés au commerce, ils constitueraient un danger moindre pour la santé publique;

Et qu'il existe une méthode analytique capable de reconnaître facilement la pureté des uns et l'impureté des autres.

Comme deuxième application de la méthode, nous avons déterminé la composition de quelques eaux-de-vie naturelles et artificielles dont les éléments constituants sont donnés dans le tableau qui suit.

Composition en grammes par litre de quelques eaux-de-vie naturelles et artificielles.

	MARC.		COGNAC.		RHUM.		KIRSCH.	
	Nature (Beaune 1887).	Fantaisie.	Nature (1860).	Fantaisie.	Nature (Jamaïque 1875)	Fantaisie.	Nature (Rouffach 1886)	Fantaisie.
Extrait	0.100	0.320	6.640	4.120	3.760	3.480	0.176	0.800
Alcool	49°3	44°5	48°5	44°7	50°6	44°6	47°6	43°6
Acide cyanhydrique	»	»	»	»	»	»	0.045	0
Acides en (CH^3CO^2H)	0.216	0.252	0.600	0.072	0.960	0.060	0.120	0.084
Éthers en ($CH^3CO^2.C^2H^5$)	1.135	0.281	0.422	0.140	1.056	0.026	0.352	0.158
Aldéhydes en (CH^3COH)	1.363	0.105	0.106	0.027	0.120	0.026	0.058	0.015
Furfurol	0.0008	0.001	0.0065	0.0015	0.023	0.002	0.0058	0.001
Alcools sup. en $\left(\frac{CH^3}{CH^3}>CH.CH^2OH\right)$	1.600	0.130	0.800	0.100	0.340	0.080	0.450	0.050
Ammoniaque et amides en AzH^3.	1.001	0.003	0.035	0.004	0.003	0.003	0.004	0.002
Bases pyridiques et alcaloïdes en AzH^3	0.0006	0.0004	0.005	0.002	0.012	0.0013	0.005	0.0005
Total des produits étrangers à l'alcool éthylique (extrait non compris)	4.3164	0.7724	1.9745	0.3465	2.514	0.1983	1.0398	0.3005
Coefficient d'impureté ou le poids des impuretés contenues dans 100 volumes d'alcool à 100°	0.875	0.173	0.407	0.0775	0.490	0.0444	0.218	0.0689


Impuretés comparées des eaux-de-vie
et alcools du commerce.
900
850
800
750
700
50
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
Marc nature, 875 grammes par hectolitre à 100°.
Marc artificiel, 173 grammes par hectolitre à 100°.
Rhum nature, 496 grammes par hectolitre à 100°.
Rhum artificiel, 44 grammes par hectolitre à 100°.
Cognac nature, 407 grammes par hectolitre à 100°.
Cognac artificiel, 77 grammes par hectolitre à 100°.
Kirsch nature, 218 grammes par hectolitre à 100°.
Kirsch artificiel, 68 grammes par hectolitre à 100°.
Flegmes de mélasse, 512 grammes par hectolitre à 100°.
Surfin de tête, 18 grammes par hectolitre à 100°.
Surfin de queue, 13 grammes par hectolitre à 100°.
Extra-fin, 7 grammes par hectolitre à 100°.
Mauvais goûts de queue, 9092 grammes par hectolitre à 100°. Cette ligne devrait avoir 1m,818 de longueur.
Moyens goûts de queue, 2516 grammes par hectolitre à 100°. Cette ligne devrait avoir 0m,503 de longueur.
Mauvais goûts de tête, 738 grammes par hectolitre à 100°.
Moyens goûts de tête, 226 grammes par hectolitre à 100°.
Echelle de 5 gr. par millimètre.
N. A.
Marcs.
N. A.
Rhums.
N. A.
Cognacs.
N. A.
Kirschs.
Flegme.
Bons goûts.
Mauvais goûts.
Eaux-de-vie.
Alcools d'industrie.

Ce tableau fait ressortir qu'il existe une différence quantitative considérable entre les eaux-de-vie artificielles et les eaux-de-vie naturelles dont les premières contiennent quelquefois dix fois moins de produits étrangers à l'alcool éthylique que les secondes.

Ce résultat est du reste assez logique, car il est évident que le bouquet particulier aux eaux-de-vie naturelles est dû à des produits étrangers à l'alcool éthylique.

Il en résulte qu'il est ainsi possible de différencier chimiquement les eaux-de-vie naturelles des eaux-de-vie artificielles.

De même on comprend que les eaux-de-vie artificielles soient chimiquement plus pures par rapport à l'alcool que les premières, car le distillateur a intérêt de prendre pour sa fabrication, des alcools neutres, qui se plient facilement à toutes les manipulations ayant pour but, par addition d'un petite quantité d'un mélange très odorant appelé sauce, de leur donner tel ou tel goût de rhum, cognac, kirsch, etc.

Si nous considérons maintenant les lignes proportionnelles indiquant dans le tableau précédent, la grandeur comparée de la totalité des impuretés contenues dans les eaux-de-vie naturelles et artificielles, dans un flegme et dans les alcools qu'il donne par la rectification, nous constaterons que les alcools bons goûts sont très purs, qu'ensuite viennent les eaux-de-vie artificielles qui sont, comme nous l'avons dit plus haut, fabriquées avec les premières.

Puis les eaux-de-vie naturelles à l'exception du marc.

Et enfin le flegme de mélasse, les alcools de tête et surtout les alcools de queue ; ces derniers sont excessivement impurs.

N° 84. — Remarques sur le phénomène de coagulation : la fibrine et la coagulation du sang ; par M. A. BÉCHAMP.

Tout le monde le sait : il y a plus d'un point de contact entre la chimie et la physiologie. Cela n'a pas lieu de surprendre, puisque la première est une science maîtresse, qui a éclairé et continue d'éclairer la seconde toutes les fois qu'il s'agit des transformations que la matière subit dans les êtres organisés ou après son issue de l'organisme vivant. Le phénomène de coagulation, qu'il s'agisse du lait ou du sang, est un de ceux qui intéressent également le chimiste et le physiologiste. Or, dans un travail récent, la coagulation du lait n'a pas manqué d'être rapprochée de celle du sang par un physiologiste, tandis que mes recherches m'avaient conduit à les distinguer absolument. Une pareille contradiction ne peut

s'expliquer que par l'insuffisance de nos connaissances concernant la caséine et la fibrine.

Il convient de rappeler d'abord que les chimistes avaient considéré le blanc d'œuf sous le nom d'albumine, la caséine et la fibrine du sang comme étant des principes immédiats distincts; mais que, dans la suite, d'autres chimistes ayant identifié la caséine et l'albumine, en vinrent à regarder la fibrine comme étant l'albumine coagulée, ne différant de celle-ci que par des nuances dues à des impuretés qui en masquaient les propriétés. Or, le blanc d'œuf, l'albumine classique, n'est point un principe immédiat, mais un mélange, qui en renferme trois dans celui de poule; quant à la caséine, elle est réellement un principe immédiat irréductible à toute autre matière albuminoïde. Cela posé, je me propose de démontrer que la fibrine n'est identifiable ni au blanc d'œuf de poule coagulé ou non, ni à la caséine, et, de plus, qu'elle n'est point un principe immédiat.

Pour fixer les idées, je ne m'occuperai que de la fibrine classique, celle du sang de bœuf obtenue par le battage du sang pendant qu'il coule des vaisseaux. En effet, on sait que la fibrine varie de propriétés, si ce n'est de composition, suivant l'espèce et l'âge de l'animal. Dumas et Cahours ont trouvé que celle de l'homme et du chien sont plus riches en azote que celle du bœuf; quant à celle-ci, ils l'ont nettement distinguée du blanc d'œuf coagulé, en démontrant qu'elle renferme plus d'azote et moins de carbone qu'elle. Mais les différences de l'analyse élémentaire ont pu être attribuées aux impuretés dont je parlais.

Cependant, on n'a pas tenu compte d'une propriété de la fibrine qui la distingue absolument de l'albumine classique, coagulée ou non; c'est la propriété singulière, découverte par Thenard, que la fibrine possède de décomposer l'eau oxygénée en en dégageant l'oxygène (1); à quoi il faut ajouter la généralisation extrêmement intéressante, à laquelle on n'a pas pris garde non plus, faite par l'illustre chimiste, que voici : Certaines matières animales, le foie, la rate, etc., à des degrés divers, possèdent la même propriété de décomposer l'eau oxygénée que la fibrine. Et, fait non moins digne d'attention, pour décomposer l'eau oxygénée, il faut que la fibrine soit fraîche; celle qui a subi l'ébullition à 100 degrés ne la possède absolument plus.

(1) On peut dire d'après Thenard : « les principes immédiats d'origine tant animale que végétale ne dégagent pas d'oxygène du bioxyde d'hydrogène; la fibrine du sang fait exception. »

ıines considérations, analogues à celles qui avaient porté
d à rapprocher le foie de la fibrine sous ce rapport, me
nt à rechercher si celle-ci, comme le foie, n'exercerait pas
e action transformatrice sur la matière amylacée de l'empois
ıle. Or, il est arrivé que la fibrine fraîche, très pure, malgré
ıolubilité propre, fluidifie peu à peu, à la température de
degrés, l'empois de fécule créosoté ou phéniqué. Eh bien,
ıine pure (privée de leucozymase), coagulée ou non, dans les
conditions, ne fluidifie pas l'empois. Et de même que la
cuite ne décompose pas l'eau oxygénée, elle ne fluidifie
ımpois de fécule.

ɔndant, le fait de ne plus décomposer le bioxyde d'hydrogène
la coction, pouvait être attribué à quelque changement
iné par la chaleur dans la fibrine regardée comme principe
iat. J'ai donc cherché un autre principe, évidemment immé-
ıossédant la même propriété, pour savoir si la chaleur
t la lui faire perdre. L'hémoglobine pure, soluble, telle que
fait connaître, possède à un haut degré la propriété de dé-
ser l'eau oxygénée. Or, elle la possède encore, aussi éner-
soit qu'elle ait été coagulée (je veux dire devenue insoluble
eau) par l'alcool ou par la chaleur à l'ébullition, même après
été ensuite chauffée à 120-140 degrés. La coagulation, par
l ou par la chaleur, qui modifie le principe immédiat hémo-
e dans une de ses propriétés essentielles, puisqu'elle en
t insoluble dans l'eau, ne modifie donc pas son action sur
ıxygénée. L'influence de la chaleur sur la fibrine pouvait
tre d'un autre ordre.

's j'ai rattaché la propriété de la fibrine, de décomposer le
e d'hydrogène et de fluidifier l'empois, à la même cause.
ıinsi que j'en suis venu à penser que la fibrine n'était point
ıcipe immédiat et que tout en étant absolument insoluble
ɔau, elle n'est point, à proprement parler, un produit coa-
nais qu'elle est vraiment atteinte par la chaleur, au moins
ın de ses composants, perdant par là à la fois la propriété de
ɔr l'empois de fécule et de décomposer l'eau oxygénée ; lui
ıt ainsi quelque analogie avec la matière d'une substance
ée, comme l'est vraiment le foie.

it que la fibrine n'est point un principe immédiat, résultait
's, à mes yeux, d'une expérience déjà ancienne de Bou-
. Ce savant avait observé, en effet, qu'elle se dissolvait
cide chlorhydrique très étendu en laissant toujours une
e sa substance indissoute. La partie dissoute, il l'appelait

albuminose, la regardant comme identique à l'albumine pure, et même à la caséine, dissoutes par le même acide. Dans la fibrine, il considérait cette albuminose comme étant emprisonnée dans le réseau d'un tissu composé de *gélatine* et d'un principe présentant toutes les propriétés de *la formation épidermique*. Bouchardat avait donc reconnu dans la fibrine une partie soluble et une partie insoluble dans l'acide chlorhydrique ; trouvant que le blanc d'œuf, le sérum du sang délayés dans l'acide chlorhydrique à 1 ou 2 millièmes, la solution de la caséine dans le même acide, possèdent également les caractères et le pouvoir rotatoire de l'albuminose, c'est-à-dire de la partie soluble de la fibrine (1).

C'est en étudiant comparativement la dissolution de la fibrine et de la caséine récentes dans l'acide chlorhydrique très étendu et les propriétés de la partie indissoute de la première que la vérité s'est manifestée.

Cela posé, le fait que la fibrine n'est point un principe immédiat, résulte des observations suivantes :

I. *La dissolution de la fibrine fraîche dans l'acide chlorhydrique très étendu ne présente point les caractères d'une dissolution simple ordinaire : elle est fonction du temps et de la température. La fibrine cuite ne se dissout pas dans un acide qui dissout la non cuite.* — Le fait de la dissolution de la fibrine dans l'acide chlorhydrique avait été contesté par Liebig; il a été vérifié par Dumas et Cahours qui fixèrent les conditions du phénomène, savoir : un acide contenant de 1 à 3 millièmes d'acide chlorhydrique fumant et une température d'environ 36 degrés. Il résulte des expériences suivantes que le phénomène est aussi fonction du temps.

Première série d'expériences. — Dans deux fioles contenant chacune 1 litre d'acide chlorhydrique étendu à 1gr,5 d'acide fumant, on introduit 60 grammes de fibrine très pure, récente, d'une même préparation; l'une des fioles reçoit en outre 2 à 3 gouttes d'acide phénique liquide par 100 centimètres cubes de liqueur. Les deux fioles bouchées sont abandonnées, l'une à côté de l'autre : température 15 à 18 degrés. Dans les deux fioles, la fibrine subit, dans le même temps, le gonflement gélatineux bien connu, qui est comme la première phase du phénomène.

Opération non phéniquée. — Quinze à vingt jours après, la dissolution paraît effectuée; le liquide est trouble; le microscope y fait découvrir une foule de granulations moléculaires en suspension.

(1) *Comptes rendus*, t. 14, p. 961, 1842.

Opération phéniquée. — Vingt jours après, la fibrine gonflée a sensiblement la même consistance qu'au début; point d'apparence de dissolution.

Seconde série d'expériences. — Le 12 juillet, à Montpellier, mis en expérience, d'une même masse de fibrine :

1. Fibrine récente, humide, 150 grammes : acide chlorhydrique à 2 millièmes, 2 litres.

2. Fibrine récente : acide phénique, 40 gouttes.

3. Fibrine récente : acide phénique, 60 gouttes.

4. Fibrine 150 grammes, mise à bouillir dans 2 litres d'eau, laissé refroidir et ajouté 4 grammes d'acide chlorhydrique fumant.

Voici la marche du phénomène dans les quatre opérations.

13 juillet : La fibrine gonflée présente le même aspect dans 1, 2, 3. Non gonflée dans 4.

14 juillet : La consistance de la gelée a diminué dans 1 ; commencement de fluidification.

15 juillet : le 1 est presque liquéfié ; commencement de liquéfaction dans 2 ; le 3 est encore très épais.

16 juillet : le 1 est complètement liquide ; le 2 est liquéfié, mais encore mucilagineux ; le 3 encore épais.

18 juillet : les 1, 2, 3 sont uniformément liquides et troubles, laissant apercevoir les mêmes granulations moléculaires.

Le 4 est dans le même état que le 12 juillet ; la fibrine non gonflée se retrouve dans le liquide acide, avec la même apparence de filaments blanc mat.

Les conditions étant les mêmes que pour les expériences de la première série, sauf la température, qui était plus élevée, il ressort donc nettement de la seconde série que le phénomène est vraiment fonction de la température, comme il a été, dans l'autre, fonction du temps ; l'élévation de la température abrège la durée, et, en effet, je me suis assuré qu'entre 36 à 40-48°, la dissolution est plus rapide encore. Mais il m'est arrivé de manier des fibrines qui ne se dissolvaient aussi aisément que par l'emploi d'un acide à 2 à 3 millièmes et une température d'au moins 36 à 40° : c'étaient des fibrines de chien, de porc, de mouton et quelquefois de bœuf.

Mais le fait que l'acide phénique retarde la dissolution et que la coction préalable de la fibrine l'empêche, m'ont fait penser qu'il y a un troisième facteur du phénomène, le même qui opère la décomposition de l'eau oxygénée et la fluidification de l'empois. Et ce facteur expliquera pourquoi la dissolution est fonction du temps et de la température ; pourquoi aussi l'acide phénique la retarde

et la coction l'empêche. Ce facteur ne serait-il pas les granulations moléculaires qui ne se dissolvent pas ?

Soit la caséine pure : elle est insoluble comme la fibrine ; l'acide chlorhydrique étendu au degré qui dissout celle-ci avec le temps et un certain degré de chaleur, dissout immédiatement la caséine sans que le temps et la température puissent être nécessairement considérés comme fonction de la dissolution ; et cette caséine peut être bouillie dans l'eau ou, desséchée, être chauffée jusqu'à 130° sans devenir insoluble dans le même acide ; et le phénol, aux mêmes doses que pour la fibrine, ne retarde en aucune façon la dissolution. Enfin, et j'insiste sur ce point, la dissolution est toujours *totale*, *limpide*, et l'ammoniaque en reprécipite la caséine *en totalité*, douée de toutes ses propriétés et de son pouvoir rotatoire initial.

La fibrine qui ne se dissout pas en totalité dans l'acide chlorhydrique ne se comporte donc pas comme la caséine et comme se comporterait un véritable principe immédiat.

II. *La partie dissoute par l'acide chlorhydrique ne constitue pas un produit unique :* c'est-à-dire *qu'en se dissolvant cette partie de la fibrine subit un dédoublement.* — Soit la dissolution de la fibrine dans l'acide à 2 millièmes. La liqueur trouble est jetée sur un bon filtre aussitôt la liquéfaction complète effectuée. Il faut filtrer à basse température, car pour un litre de liquide et obtenir une liqueur bien limpide, il faut près de dix jours ; il faut, bien entendu, se mettre à l'abri des poussières, en ajoutant de temps en temps un peu de phénol ou de créosote au liquide du filtre.

Considérons la solution filtrée. On en prend d'abord le pouvoir rotatoire pour le comparer à celui du blanc d'œuf et de la caséine dans les solutions de même acidité. Pour la fibrine, le pouvoir rotatoire de la matière dissoute est celui d'une combinaison chlorhydrique, savoir :

$$[\alpha]_j = -72^\circ \text{ à } -73^\circ,3.$$

lequel ne correspond ni à celui du blanc d'œuf qui est bien moindre, ni à celui de la caséine, qui est beaucoup plus grand, dans les mêmes conditions.

Ce pouvoir rotatoire est celui d'un mélange ; en effet, dans une expérience la fibrine employée (60 gr.) contenait 11gr, 5 de matière séchée à 100°. La dissolution filtrée a été exactement précipitée par l'ammoniaque étendue. Le précipité floconneux, blanc mat, a l'aspect de la caséine obtenue en la précipitant de ses dissolutions étendues dans les mêmes conditions. Or le poids de ce

précipité, desséché à 100°, était seulement de 7gr, 6. Le produit précipité représentait donc seulement 66 0/0 de la fibrine employée; le reste, 34 0/0, était représenté par la partie restée indissoute (la moindre en quantité) et par les substances que l'ammoniaque ne précipite pas et dont il va être question.

J'ai appelé *fibrinine* la matière que l'ammoniaque précipite.

Dans les liqueurs à peine alcalines, séparées de la fibrinine, on ajoute de l'alcool à 95°, tant qu'il y produit un précipité (il en faut au moins 3 volumes) ; le précipité se sépare difficilement ; on favorise la précipitation par l'addition d'une petite quantité d'une solution saturée d'acétate de soude. Le précipité blanc obtenu étant recueilli, lavé à l'alcool plus faible, essoré, est trouvé en très grande partie soluble dans l'eau ; la nouvelle solution, filtrée, reprécipitée par l'alcool, fournit un produit intégralement soluble dans l'eau.

J'ai appelé *fibrimine* le précipité par l'alcool : elle ne représente qu'une petite fraction de la matière restée en solution après la séparation de la fibrinine.

La solution d'où la fibrinine et la fibrimine ont été séparées, laisse, par évaporation, une masse plus ou moins molle qui a certains rapports avec les produits des digestions gastriques. Elles méritent, à ce point de vue, un examen plus attentif que je n'ai pas eu le temps de faire.

La fibrinine. — Cette substance est blanche ; lorsque après l'avoir bien lavée à l'eau, on la lave bien à l'alcool et à l'éther pour la dessécher rapidement, elle est en masses légères pulvérisables entre les doigts. Sa composition élémentaire :

Carbone	52.34
Hydrogène	7.09
Azote	16.80
Oxygène, etc.	»

est sensiblement celle de la fibrine d'après les analyses de Dumas et Cahours.

Son pouvoir rotatoire en solution acétique est :

$$[\alpha]_j = -67°,4,$$

et en solution ammoniacale :

$$[\alpha]_j = -71°,9,$$

également fort différents de ceux du blanc d'œuf et de la caséine.

Elle se dissout aussi dans les solutions étendues de carbonate de soude; pendant l'évaporation des solutions sodiques, celles-c i se recouvrent de pellicules commé celles de caséine.

La fibrinine se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique à 2 millièmes; si à cette solution on ajoute de l'alcool, qui ne la trouble pas, et ensuite de l'éther, il se produit un précipité soluble sans résidu dans l'eau, qui est une combinaison chlorhydrique de fibrinine dont le pouvoir rotatoire était:

$$[\alpha]_j = -70^\circ,1.$$

La dissolution de fibrinine ainsi obtenue se dessèche sur la chaux vive dans le vide en une masse gommeuse, qui contient 2,8 0/0 d'acide chlorhydrique ; mais dans d'autres conditions elle peut fixer jusqu'à 8,6 0/0 de cet acide. Et, chose curieuse, qui lui est commune avec d'autres albuminoïdes, elle peut fixer jusqu'à 21 0/0 d'acide acétique.

Sa solution dans l'acide chlorhydrique fumant se colore rapidement en beau violet dès qu'on vient à la chauffer doucement.

Et le fait de se dissoudre dans l'acide chlorhydrique sans passer par les phases de la fibrine, prouve, comme sa solubilité dans l'acide acétique, dans l'ammoniaque étendue et dans le carbonate de soude, qu'elle est un produit de transformation, car, encore une fois, la fibrine ne se dissout pas simplement dans l'acide chlorhydrique étendu.

Enfin, la fibrinine, qui représente la plus grande partie de la matière albuminoïde de la fibrine transformée, qui a la même composition élémentaire que la fibrine en totalité, *ne décompose pas l'eau oxygénée*, même employée fraîche, au moment où elle vient d'être précipitée. Et, dans les conditions où la fibrine fraîche fluidifie l'empois de fécule, *la fibrinine également fraîche ne le fluidifie pas.*

La fibrimine est une substance soluble dans l'eau, blanche, qui, sèche, a l'apparence de l'albumine. Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique fumant se colore en rouge mauve par une douce chaleur, la coloration passant rapidement au rouge brun.

Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse est de

$$[\alpha]_j = -87^\circ.$$

Elle possède à un faible degré la fonction zymasique; en effet, 0gr,25 de fibrimine récemment préparée, ajoutés à 30 grammes d'empois au trentième, le fluidifient au bout de 12 heures à 45-50° même quand l'empois a été phéniqué préalablement.

En résumé, il résulte de l'étude des matériaux de la dissolution chlorhydrique de la fibrine, que cette dissolution ne constitue pas, comme pour la caséine, un phénomène simple, mais un phénomène progressif, qui est fonction du temps et de la température, comme tous les phénomènes de dédoublement par fermentation.

J'ai exprimé la relation entre la quantité de fibrinine et celle des autres termes de ce dédoublement par le rapport 66/34; mais on peut trouver aussi 77/23; cela dépend de la durée de la réaction. Lorsque le mélange chlorhydrique fluidifié est abandonné à lui-même, sans séparer les granulations moléculaires, la quantité de fibrinine diminue, tandis que celle de la fibrimine et des autres matériaux solubles dans l'eau augmente, tendant sans cesse vers le rapport le plus petit, et cela est une nouvelle preuve qu'il y a réaction et non pas simplement dissolution.

III. *Le produit insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu est essentiellement formé de granulations moléculaires, auxquelles la fibrine doit la propriété de décomposer l'eau oxygénée, de fluidifier l'empois de fécule et de se dissoudre dans l'acide chlorhydrique.* — Le produit insoluble dans l'acide chlorhydrique est formé surtout de granulations moléculaires très petites qui ne s'aperçoivent bien qu'à l'aide de l'objectif à immersion n° 7 de Nachet; en effet, elles ont certainement moins de 0^{mm}, 0005 de diamètre. Outre ces granulations on y découvre des débris informes, sans doute des débris cellulaires du sang. La masse qui les contient est grisâtre, un peu gluante. Pour obtenir les granulations aussi pures que possible, on délaye la masse détachée du filtre dans l'acide chlorhydrique à 1 ou 2 millièmes et on la passe par un linge fin ; on laisse déposer, on recueille le dépôt sur un bon filtre Berzélius sans plis, pour y être lavé à grande eau, puis à l'alcool éthéré pour faire sécher dans le vide.

La quantité de matière ainsi obtenue atteint rarement 1 0/0 de fibrine séchée à 100°. Les granulations moléculaires humides, essorées, retiennent près de 86 0/0 d'eau; séchées à 100°, elles contiennent :

Matières organiques.....	97.25
Matières minérales.....	2.75
	100.00

Leur matière organique est essentiellement albuminoïde, car elles se dissolvent partiellement dans l'acide chlorhydrique fumant en

developpant une coloration rouge violacé ; en ajoutant de l'eau à la liqueur au moment où la coloration est développée, il se forme un précipité blanc, comme il s'en forme un dans la solution de la fibrine dans le même acide fumant.

Les granulations moléculaires de la fibrine je les ai appelées microzymas, parce que, étant insolubles et morphologiquement constituées, elles ont en outre ce caractère de la matière organisée de renfermer notablement de matière minérale et de posséder certains caractères des ferments figurés que possèdent d'autres microzymas.

Les microzymas fibrineux fluidifient l'empois de fécule. — Ce fait résulte des expériences suivantes. Dans 50 grammes d'empois de fécule au trentième on introduit les microzymas de 60 grammes de fibrine fraîche, absolument lavés à l'eau, de façon que tout l'acide adhérent ait été enlevé. Or, que l'empois ait été préalablement phéniqué ou non, à la température de 45 à 50°, il se trouve complètement fluidifié en 16 heures. Voilà ce qui arrive pour les microzymas de fibrine de sang de bœuf.

Dans les mêmes conditions les microzymas de 60 grammes de sang de chien ont paru agir plus vivement que ceux de la fibrine de bœuf; en effet, deux heures après, la fluidification était commencée et le lendemain la solution obtenue était limpide.

Dans les deux cas, la fibrinine des deux opérations, employée comme témoin, n'avait exercé aucune action sur l'empois, bien que sa quantité, en poids, ait été plus grande que celle des microzymas employés.

Or, dans l'empois la matière amylacée n'est point dissoute ; les microzymas, d'autre part, sont insolubles. Dans ces conditions la fluidification ne s'explique que comme ceci : les microzymas, ferments organisés, sécrètent la zymase nécessaire à la réaction comme la levure de bière, au contact du sucre de canne, sécrète la zythozymase nécessaire à l'interversion.

Les microzymas fibrineux décomposent l'eau oxygénée. — En effet, ces microzymas récents, bien lavés, absolument exempts d'acide, décomposent énergiquement l'eau oxygénée ; ils la décomposent encore lorsque, lavés à l'alcool et à l'éther, ils ont été séchés dans le vide.

J'ai rendu une commission de l'Académie des sciences témoin du fait, et Dumas, dans son rapport, en a été si frappé qu'il y a dit ceci : « Quand cette substance singulière a été bien préparée, son

action sur l'eau oxygénée est aussi rapide que celle des oxydes métalliques propres à opérer sa décomposition (1). »

Dans chacune des expériences je prenais pour témoin la fibrinine correspondante, laquelle étant précipitée dans un milieu alcalin et bien lavée, était nécessairement exempte d'acide. Or, la fibrinine n'exerça aucune action décomposante apparente sur l'eau oxygénée, c'est-à-dire n'en dégageait pas l'oxygène.

Et j'insiste sur la nécessité de l'absence d'acide dans ces expériences. C'est, en effet, très remarquable, que dans un milieu acide par l'acide chlorhydrique les microzymas ne dégagent pas d'oxygène du bioxyde d'hydrogène. La fibrine non plus ne décompose pas l'eau oxygénée en présence des acides.

De l'action de la chaleur sur les microzymas fibrineux. — La masse récente encore humide ou celle qui a été desséchée après lavage à l'alcool éthéré, étant chauffée à l'ébullition dans l'eau, pendant quelques secondes ou une minute ou deux, perd absolument son action fluidifiante sur l'empois et son action décomposante sur l'eau oxygénée.

L'action transformatrice de la fibrine sur l'empois et décomposante sur l'eau oxygénée, elle la doit donc à des microzymas. L'énergie de son action est en quelque sorte proportionnelle au nombre qu'elle en contient; et si l'ébullition annihile son activité transformatrice et décomposante, c'est que la chaleur humide à 100° tue des microzymas.

Si la dissolution de la fibrine dans l'acide chlorhydrique à 2 ou 3 millièmes est fonction du temps et d'une certaine température, c'est parce qu'elle est le résultat d'une véritable fermentation, dont les microzymas sont les ferments qui, comme pour la fluidification de l'empois, fournissent la zymase nécessaire aux transformations constatées.

Et c'est parce que le phénomène de cette dissolution est un phénomène de fermentation que l'acide phénique le retarde et le retarde d'autant plus que la dose est plus forte, comme il retarde les autres fermentations par ferments organisés, sans empêcher les transformations zymasiques.

Et les microzmas fibrineux sont si bien les agents de cette transformation ou fermentation de la fibrine, que la chaleur, qui tue les ferments organisés, en tarissant leur sécrétion zymasique, tue aussi ces microzymas, en tarissant la sécrétion de la zymase qui fluidifie l'empois, en les empêchant de décomposer l'eau oxygénée.

(1) *Comptes rendus*, t. 94, 8 mai 1882.

Et si la fibrine bouillie ne se dissout plus dans l'acide étendu qui la dissolvait auparavant, c'est que l'ébullition a supprimé l'activité transformatrice de ses microzymas en modifiant, sans doute, en même temps la masse de matière albuminoïde qui les englobait.

La fibrine n'est donc *point un principe immédiat*, mais un mixte formé d'une matière albuminoïde spéciale, englobant des microzymas d'une espèce spéciale : bref, la fibrine est quelque chose comme une fausse membrane, que Thenard a eu raison de rapprocher de la matière organisée. La matière albuminoïde qui forme la très grande partie de la fibrine est spéciale en effet. On sait qu'on avait rapproché la fibrine de la chair de la fibrine du sang : elles sont foncièrement différentes. La musculine se dissout aisément et rapidement dans un acide chlorhydrique étendu qui dissout lentement la fibrine ; elle se dissout encore quand elle a subi la température de l'ébullition dans la viande cuite ; et de ces dissolutions on retire toujours la musculine inaltérée. Or, de ce qui précède il résulte que la matière albuminoïde de la fibrine ne se dissout qu'en subissant des dédoublements, et que la chaleur *la coagule réellement* en même temps qu'elle tue ses microzymas, l'empêchant de se gonfler pour se réduire en gelée dans l'acide chlorhydrique très étendu.

Reste à savoir si les microzymas fibrineux sont les agents de la coagulation du sang, et quel peut être l'état de la matière albuminoïde de la fibrine dans le sang.

N° 82. — Réponse à M. Le Bel au sujet de ses remarques sur la communication précédente; par M. A. BÉCHAMP.

Ma communication sur la fibrine avait pour unique objet, au sujet du phénomène de coagulation, de démontrer que cette substance n'est point un principe immédiat et qu'elle ne se dissolvait pas dans l'acide chlorhydrique très étendu, sans éprouver une profonde altération. Je n'ai parlé des microzymas, qui sont partie intégrante de la substance, que pour mettre ce fait capital en évidence autant que pour l'expliquer et expliquer aussi comment il se fait :

1° Que la fibrine qui a subi l'influence de la température de l'ébullition ne se dissout plus dans l'acide qui la dissolvait auparavant, ne fluidifie plus l'empois de fécule, ne décompose plus l'eau oxygénée ;

2° Qu'en présence de doses croissantes de créosote ou de phénol,

la dissolution de la fibrine non cuite dans l'acide chlorhydrique est de plus en plus retardée.

Il fallait en parler aussi pour démontrer que les microzymas, qui restent, après la dissolution de la fibrine, comme résidu insoluble sont la cause pour laquelle la fibrine non cuite décompose l'eau oxygénée et fluidifie l'empois, puisque eux aussi, quand ils ont subi la coction à 100 degrés, ne décomposent plus l'eau oxygénée et ne fluidifient plus l'empois.

Je ne me souviens pas avoir rien dit touchant l'origine des microzymas fibrineux ; m'en tenant au fait, j'ai volontairement laissé cette question dans l'ombre, ainsi que celle de l'évolution vibrionienne de ces microzymas dans l'empois fluidifié.

Or, à l'occasion de ma communication, M. Le Bel a soulevé une discussion concernant l'origine des microzymas dans la fibrine et la théorie de l'antisepticité, et dans des remarques insérées au procès-verbal de la séance, M. Le Bel a dit :

1° Qu'il a été démontré par plusieurs auteurs et par lui-même qu'un grand nombre de microbes de l'air et de l'eau résistent à des doses considérables de phénol ;

2° Que les faits concernant la fibrine peuvent être attribués tout aussi bien aux microbes de l'air, de l'eau, et même à ceux du sang, qu'aux microzymas ;

3° Que ces faits ne peuvent ni démontrer ni infirmer l'existence des microzymas.

Sur le premier point, nous sommes d'accord, M. Le Bel et moi; mais la vérité historique m'oblige de l'assurer que ce ne sont ni les auteurs dont il a parlé ni lui-même qui ont fourni la démonstration. Je l'ai donnée en 1857, et, depuis, dans une lettre à M. Dumas, je l'ai accentuée. Ces auteurs, en réalité, n'ont fait que confirmer ma démonstration, laquelle, alors, ma correspondance avec Dumas en fait foi, était une découverte. Je ne peux pas me dispenser de citer et les passages de la lettre de Dumas qui a provoqué la mienne, et les passages de celle-ci qui rétablissent les faits.

Au mois de septembre 1865, M. Dumas m'écrivit au sujet du choléra dont on était menacé, et ajoutait :

« A cette question s'en rattachent deux autres : à votre avis, quelle est la substance la plus propre à tuer les animalcules ou leurs germes? Quelle est la substance la plus propre à tuer les ferments ou végétaux microscopiques ou leurs germes? »

Ma réponse est du 26 septembre de la même année ; il serait

trop long de la reproduire en entier (1); en voici les passages essentiels :

« ... Si j'en juge par mes expériences, la créosote (2) est l'agent qui s'oppose le mieux au développement des organismes ferments. Sous son influence, à la dose d'une à deux gouttes par 100 centimètres cubes de liqueur, j'ai pu conserver intactes pendant très longtemps, rien n'empêche de dire indéfiniment, les liqueurs les plus altérables : l'eau sucrée pure ou additionnée de sels divers, de gélatine, de bouillon, de levure, le bouillon de levure lui-même, des liqueurs albumineuses, dissolutions de zymase, d'anthozymase, l'urine, etc.

« Il est vrai que toutes les expériences faites au contact d'un assez grand volume d'air l'étaient dans des fioles dans lesquelles ce gaz ne se renouvelait que lentement. Dans ces cas-là, dans les vases témoins contenant les dissolutions non créosotées, je n'ai jamais vu apparaître que des ferments végétaux ou des infusoires inférieurs, vibrions ou bactéries... Cependant comme, dans toutes ces expériences, rien qui ressemblât aux infusoires supérieurs (kolpodes, etc.) ne s'était développé à aucun moment de leur durée, je crois que l'on peut dire que le même agent peut s'opposer à l'éclosion des œufs de ceux-ci, comme à la germination des spores de ceux-là.

« Cela n'a rien de surprenant, d'après les auteurs, puisque la créosote est un agent antiseptique. Pourtant il faut s'entendre. Certainement, si l'on emploie la créosote, d'autres substances analogues, en grande quantité, à dose coagulante, toutes les fermentations sont arrêtées ; mais si l'on opère dans les conditions où je me suis placé, il n'en est plus ainsi, et l'on peut dire alors :

« *Ce qui tue les germes peut fort bien, les conditions restant* « *les mêmes, ne pas tuer les êtres qui en proviennent.*

« Ainsi, dans mes expériences sur la fermentation alcoolique, j'ai constamment vu le chlorure de zinc s'opposer au développement des moisissures et à la transformation du sucre de canne. Une ou deux gouttes de créosote par décilitre de dissolution ont constamment produit le même effet, lors même que la liqueur sucrée était additionnée de matières animales : gélatine, salive filtrée, bouillon de levure, dissolutions de zymases, etc. Mais,

(1) Lettre de M. Béchamp à M. Dumas, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. 6, p. 248.

(2) A cette époque on employait indifféremment la créosote et l'acide phénique l'une pour l'autre.

chose digne d'attention et qui n'a pas été assez remarquée, la créosote ne s'oppose en aucune façon à la vie des ferments ni des animalcules une fois développés. Ainsi les moisissures nées dans l'eau sucrée étant introduites dans une liqueur sucrée préalablement créosotée intervertissent et font fermenter le sucre de canne. Les ferments qui provoquent les fermentations dites alcoolique, lactique, butyrique, ne sont pas non plus tués lorsqu'on ajoute de la créosote, à la même dose, dans le milieu fermentant : le phénomène s'accomplit et s'achève aussi complètement qu'avant l'addition (1).

« Pour tuer les ferments ou les animalcules déjà développés, il faut des agents plus actifs ou la créosote à haute dose. »

Enfin, après l'exposé d'une théorie de ces faits, j'ajoutais :

« La craie et le lait contiennent des êtres vivants déjà développés, fait qui, observé en lui-même, est prouvé par cet autre fait que la créosote, employée à dose non coagulante, n'empêche pas le lait de se cailler plus tard, ni la craie de transformer, sans secours étrangers, le sucre et la fécule en alcool, acide acétique, acide lactique et butyrique. »

Les êtres déjà développés de la craie et du lait, je les ai nommés microzymas.

Sur le second point, l'expérience contredit absolument l'assertion de M. Le Bel : les poussières de l'air du lieu où j'ai opéré sur la fibrine ne décomposaient pas l'eau oxygénée ; et, dans le même lieu, la fibrinine, isolée de la dissolution chlorhydrique de cette fibrine, ne fluidifiait pas l'empois de fécule et ne décomposait pas l'eau oxygénée. D'ailleurs, les microzymas fibrineux, conservés au contact de l'air, perdent peu à peu leur action décomposante de l'eau oxygénée, loin de l'acquérir. Je m'étais même assuré que les microzymas et bactéries issus d'une fermentation butyrique, lavés à l'acide chlorhydrique étendu et à l'eau, ne fluidifient pas l'empois dans le temps où les microzymas fibrineux l'accomplissent. Enfin, les germes ou microbes de l'air sont si peu la cause du phénomène que la fibrine cuite ne s'est pas dissoute, dans une expérience, dans l'acide chlorhydrique à 2 millièmes, au contact de l'air, malgré les moisissures qui apparurent !

Sur le troisième point, je suis tout aussi catégorique. Les microzymas du sang appartiennent au sang de l'animal et ne viennent pas de l'air ou de l'eau, pas plus que les microzymas de ses

(1) Plus tard j'ai reconnu, comme pour la fibrine ensuite, que l'agent antiseptique exerçait une influence retardatrice.

œufs, de son foie, de ses poumons, de ses reins, de sa vessie, de son pancréas, de ses glandes gastriques, de sa matière nerveuse, etc. Et si M. Le Bel consent à une discussion sur ce grave sujet, je suis prêt à entrer en lice.

Un mot encore. M. Le Bel appelle microbes une foule de choses, et il confond les microzymas avec ces microbes. Je n'ai pas fait cette confusion, la lettre à Dumas le prouve. Pour moi, il y a même différence entre un microzyma et un vibrion, une bactérie, qu'on appelle microbes, qu'entre un têtard et une grenouille ; le microzyma est ce qui devient vibrion, bactérie, comme le têtard est ce qui par évolution devient grenouille. Et nous sommes aux antipodes, M. Le Bel et moi, quant à l'origine des microzymas atmosphériques et de ce qu'on peut découvrir de microorganismes plus élevés dans l'air commun près de la terre. On les croit préexistants; et moi, j'ai émis l'opinion, qui a reçu un commencement de démonstration, que, loin d'être préexistants, ils sont les restes issus, soit à l'état de microzymas normaux des organismes supérieurs, végétaux et animaux, dans le passé et dans le présent, soit à l'état de microzymas normaux, de spores ou des conidies de certains organismes inférieurs et des organismes microscopiques appelés microorganismes, animalcules, ferments végétaux : catégories diverses englobées dans le mot à expression vague de microbes.

N° 83. — Action de l'hydroxylamine sur les nitriles acétoniques; par M. HANRIOT.

Dans une note précédente (*Bull.* (3), t. **1**, p. 552), j'ai décrit avec M. Bouveault un procédé général d'obtention des nitriles acétoniques, ainsi que l'action de diverses amines sur ces composés. L'action de l'hydroxylamine m'a fourni avec l'un d'entre eux une nouvelle classe de composés, les amidoisoxazols qui présentent quelques dérivés intéressants.

Le propionylpropionitrile $CAz\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}C^2H^5$ se dissout aisément dans la potasse; si la potasse est concentrée, il se dépose de grandes lames brillantes constituant le dérivé potassé correspondant, ainsi que le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour C^6H^8KAzO.
K.....	26.25	26.17

Ce composé se dissout aisément dans l'eau et l'alcool, mais non dans l'éther ; il cristallise par évaporation de sa solution.

Si l'on traite le dérivé potassé par le chlorhydrate d'hydroxylamine en évitant toute élévation de température, la solution reste limpide et renferme probablement l'oxime correspondante; mais par un excès de potasse ou par l'action de la chaleur, la solution se trouble et il vient surnager une couche huileuse qui constitue le méthyléthylamidoisoxazol, ainsi que nous l'établirons plus loin.

Ce corps se prépare le mieux de la façon suivante : 100 grammes de propionylpropionitrile sont dissous dans 200 centimètres cubes d'une lessive de potasse concentrée; on y ajoute une solution de 100 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine dans le moins d'eau possible, et on chauffe une demi-heure au bain-marie. On décante la couche huileuse qui se sépare, on épuise deux fois la solution potassique par un peu d'éther; le résidu d'évaporation de l'éther est réuni à la couche huileuse et chauffé une demi-heure au bain-marie dans une capsule, puis refroidi et additionné d'un cristal provenant d'une préparation précédente. Le tout se prend en une masse cristalline. Le rendement est environ de 95 0/0 de la théorie.

Si l'on n'a pas de cristaux pour amorcer la réaction, il convient d'opérer de la façon suivante : la couche huileuse est dissoute dans l'éther anhydre, la solution séchée sur la potasse est saturée de gaz chlorhydrique sec, puis on lave à l'éther le produit de la réaction, on le décompose par la potasse et on épuise la solution par l'éther; l'évaporation de la solution éthérée laisse le corps cristallisé.

Il forme de longues aiguilles très réfringentes, fusibles à 44° et restant facilement en surfusion. Il se dissout un peu dans l'eau, mais non dans une solution de potasse; très facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine, mais est insoluble dans le pétrole.

A l'analyse, il nous a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}Az^2O$.
C	57.39	57.14
H	8.40	7.93
Az	22.37	22.22

Il peut être distillé dans le vide et bout à 180° sous une pression de $0^m,02$; mais dès que l'on laisse la température s'élever, une réaction très vive se déclare et on obtient un composé fusible vers 280°, insoluble dans la plupart des dissolvants organiques,

un peu soluble dans l'eau, et offrant la même composition que l'amidoisoxazol.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
C	56.96	57.34	57.14
H	8.27	8.23	7.93
Az	22.7	»	22.22

Nous reviendrons prochainement sur cette réaction qui semble générale pour les corps de cette série.

Chlorhydrate $C^6H^{10}Az^2O.HCl$. — Nous avons vu que l'amido-isoxazol s'unit en solution éthérée avec le gaz chlorhydrique; ce même chlorhydrate peut être obtenu en dissolvant l'amidoisoxazol dans l'acide chlorhydrique aqueux et laissant évaporer sous une cloche contenant de l'acide sulfurique et de la potasse.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Cl	21.52	21.42	21.84

Il cristallise en longues aiguilles solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. La solution aqueuse, abandonnée à l'air, s'oxyde et noircit; additionnée de chlorure de platine, elle laisse déposer du chloroplatinate d'ammonium et fournit les produits d'oxydation de l'amidoisoxazol.

Dérivé acétylé. — L'amidoisoxazol en solution éthérée précipite par addition de chlorure d'acétyle, et en même temps la liqueur s'échauffe fortement. Le précipité, lavé avec un peu d'éther, est redissous dans l'alcool et abandonné à cristallisation. Il forme des lames incolores, fusibles à 161°, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et l'acétone.

Le dosage d'azote a donné :

	Trouvé.	Théorie $C^6H^9Az^2O(C^2H^3O)$.
Az	17.42	16.66

Ce composé est peu stable; l'eau de baryte le dédouble à froid en acétate de baryum et amidoisoxazol.

Oxydation de l'amido-isoxazol. — Ce composé en solution acide réduit immédiatement le permanganate de potassium en donnant des cristaux jaunes; mais l'oxydation par le permanganate peut dépasser ce terme, et il est préférable d'employer comme oxydant le nitrite de sodium. On dissout 20 grammes d'amidoisoxazol dans l'acide chlorhydrique étendu, et on ajoute peu à peu un excès d'une

solution aqueuse de nitrite de sodium en empêchant la liqueur de s'échauffer; il se sépare des cristaux jaunes que l'on décante, puis on épuise le liquide à l'éther qui dissout une petite quantité du même corps; on obtient ainsi 26gr,5, ce qui constitue un rendement de 96 0/0.

A l'analyse, il a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie. pour $(C^6H^6Ar^2O)^2O$.
C	54.41	54.33	54.54
H	6.08	5.8	6.06
Az	21.22	21.27	21.21

Ce composé doit donc être envisagé comme l'oxyazoïque de l'amine précédente. Il forme de volumineux cristaux jaunes fusibles à 65-66°, détonant violemment à une température plus élevée, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther; ce composé ne se dissout pas dans les acides, mais dans les alcalis qu'il colore en rouge, et dont les acides le précipitent à nouveau; il ne m'a pas été possible d'obtenir de composé défini avec la potasse. Ce composé ne s'unit pas avec le brome.

Si l'on dissout le corps précédent dans l'ammoniaque alcoolique, que l'on y dirige un courant d'hydrogène sulfuré, la solution, d'abord rouge, se décolore; on évapore l'alcool au bain-marie, et on purifie le résidu par cristallisations dans l'eau bouillante; on obtient ainsi des aiguilles feutrées, fusibles vers 150°, insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'éther et le chloroforme. Elles ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{12}Ar^4O^2$.
C	57.92	57.60
H	7.56	7.20
Az	23.31	22.40

Ce composé est donc le dérivé hydrazoïque correspondant; il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et est précipité par l'eau de cette solution. Les oxydants le convertissent aisément dans le composé oxyazoïque précédemment décrit; enfin il fixe le brome en donnant un composé huileux non distillable sans décomposition. En présence de l'eau, le brome le transforme en le composé oxyazoïque.

Action du brome sur l'amidoisoxazol. — Le brome s'unit énergiquement avec l'amidoisoxazol en solution éthérée; il se préci-

pite une masse visqueuse jaune qui n'a pas été analysée mais dont la composition ressort des chiffres suivants : $5^{gr},94$ d'amido-isoxazol ont absorbé $8^{gr},1$ de brome; la théorie pour $C^6H^{10}Az^2OBr^2$ serait $7^{gr},5$. Le composé formé est très instable; en présence d'une trace d'eau il se dédouble d'après l'équation :

$$C^6H^{10}Az^2OBr^2 + H^2O = AzH^4Br + C^6H^8BrAzO^2,$$

la réaction est presque totale dans ce sens; c'est à peine s'il se forme une petite quantité d'une huile incristallisable que nous n'avons pu purifier. La bromooxazolone qui prend ainsi naissance nous a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
C.....	35.08	»	34.95
Az.....	6.73	»	6.79
Br.....	38.83	38.85	38.83

Elle forme des cristaux volumineux, insolubles dans l'eau, aisément solubles dans tous les autres dissolvants; elle fond à 41° et ne distille pas sans décomposition.

Si l'on opère la bromuration en solution chloroformique, la réaction paraît être bien différente; il se précipite des cristaux fusibles à 92°, beaucoup moins solubles dans l'éther et dans le chloroforme que la bromoxazolone.

Ce composé diffère de la bromoxazolone; il semble que le brome y soit retenu avec plus d'énergie; dans une prochaine note, nous reviendrons sur ces deux composés.

Constitution des corps précédemment décrits. — L'action de l'hydroxylamine sur le propionylpropionitrile devrait fournir une oxime ayant pour constitution (1) :

$$CAz\text{-}CH(CH^3)\text{-}C(AzOH)\text{-}C^2H^5.$$

Ce corps paraît en effet se former transitoirement quand on n'emploie pas un excès de potasse; mais cette constitution ne saurait s'appliquer au produit principal de la réaction fusible à 44° pour les raisons suivantes :

1° Les oximes fonctionnent comme de véritables acides solubles dans les alcalis et formant avec eux des composés définis; or, le composé obtenu est insoluble dans les alcalis;

2° La fixation du brome ne saurait être expliquée avec la formule de l'oxime qu'en admettant qu'elle ait lieu sur le groupe CAz;

la décomposition par l'eau suivant l'équation que nous avons indiquée conduirait à la formule

$$COBr\text{-}CH(CH^3)\text{-}C(AzOH)\text{-}C^2H^5,$$

qui est celle d'un bromure d'acide; on ne saurait admettre une telle formule pour la bromoxazolone que nous avons décrite.

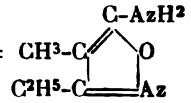
3° L'oxydation de l'oxime écrite plus haut fournirait un dérivé nitré et non un dérivé oxyazoïque et le produit de sa réduction devrait être le nitrile caproïque β-amidé.

Les réactions peuvent s'expliquer au contraire par le mécanisme suivant : l'oxime formée fixe d'abord une molécule d'eau pour se convertir en une oxime-amide

$$CAz\text{-}CH(CH^3)\text{-}C(AzOH)\text{-}C^2H^5 + H^2O = COAzH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}C(AzOH)\text{-}C^2H$$

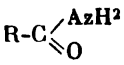
et celle-ci perd à son tour une molécule d'eau

$$COAzH^2\text{-}CH\ (CH^3)\text{-}CAzOH\text{-}C^2H^5 =$$

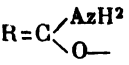


Amidométhyléthylisoxazol.

On conçoit comment un tel corps n'est plus soluble dans les alcalis ne renfermant plus d'atome d'hydrogène substituable ; il présente au contraire un groupe AzH^2, qui sera faiblement basique, si l'on en juge par l'analogie qu'il présente avec celui des amides

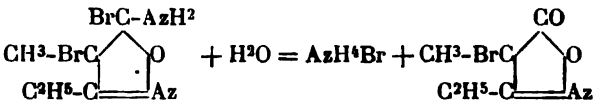


Amide.

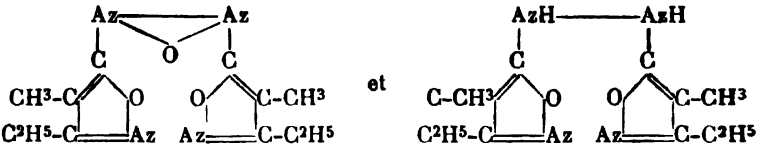


Groupe de l'amidoisoxazol.

le composé d'addition avec le brome et la bromooxazolone seront représentés par les formules suivantes :



Quant aux composés oxyazoïque et hydrazoïque ils seraient représentés de cette façon :



On voit que le mécanisme de la réaction entraîne le départ de l'atome d'hydrogène du groupe $CH(CH^3)$ de l'oxime. Si donc cet

atome d'hydrogène était substitué par du méthyle ou de l'éthyle, la transposition ne saurait plus avoir lieu.

Pour apporter cette nouvelle preuve de la constitution de ces composés, je suis parti du méthylpropionylpropionitrile que j'ai décrit précédemment avec M. Bouveault. Il se dissout beaucoup plus difficilement dans la potasse que son homologue inférieur, mais l'addition du chlorhydrate d'hydroxylamine ne le précipite pas, même à chaud. On épuise alors la solution par l'éther qui enlève une petite quantité d'une impureté, puis on sature exactement par l'acide sulfurique et on épuise de nouveau par l'éther. Celui-ci laisse par évaporation l'oxime qui est purifiée par dissolution dans l'éther et précipitation par le pétrole léger, enfin par cristallisations dans un mélange d'éther et de pétrole. Elle cristallise en belles tables fusibles à 61-62°, solubles dans tous les dissolvants usuels, sauf le pétrole. Ce composé diffère de son homologue inférieur par les réactions suivantes :

Il se combine avec la potasse en donnant un sel cristallisé. Il ne s'unit pas avec le brome ; enfin le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique ne l'oxydent pas.

Pour ces diverses raisons, nous devons l'envisager comme l'oxime vraie du méthylpropionylpropionitrile

$$CAz\text{-}C(CH^3)^2\text{-}C(AzOH)\text{-}C^2H^5$$

comme nous l'avions prévu, ce composé ne peut donc subir de transposition moléculaire comme son homologue inférieur.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les acides pyrotartriques bromés ; C.-A. BISCHOFF (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1924). — L'auteur a montré en 1881-1882 que la bromuration de l'acide *propényltricarbonique*

$$\begin{array}{c} CH^3.CH.COOH \\ | \\ H.C.COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

fournit un acide *monobromopyrotartrique*, fusible à 202-204° ; un acide *crotonique* bromé, fusible à 107-109°, et un acide *dibromo-*

pyrotartrique, fusible à 127-128°. Ce dernier corps est différent des corps de même composition connus jusqu'ici. Lorsqu'on traite, en effet, cet acide dibromopyrotartrique par la potasse alcoolique, on obtient l'acide α-bromocrotonique, fusible à 108°; la formation de ce corps indique que l'acide dibromopyrotartrique doit avoir la structure exprimée dans l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3.CH.COOH \\ \quad\quad | \\ Br.C.COOH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad Br \end{array} = \begin{array}{l} CH^3.CH \\ \quad\quad \| \\ HOOC.CBr \end{array} + CO^2 + HBr.$$

Les deux autres acides dibromopyrotartriques connus, fusibles à 204 et à 170°, conduisent, dans les mêmes conditions, à l'acide bromométhacrylique.

L'acide monobromopyrotartrique, fusible à 202-204°, diffère également des acides connus qui ont la même formule. L'acide itabromopyrotartrique, fusible à 137°, fournit, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, l'acide *paraconique;* lorsqu'on le fait bouillir avec du carbonate de sodium, de l'acide *itaconique*. Sa formule de constitution serait, d'après l'auteur :

$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ \quad | \\ HC.COOH \\ \quad | \\ H.C.COOH \\ \quad | \\ \quad H \end{array}$$

L'acide citrabromopyrotartrique, fusible à 148°, donne, avec le carbonate de sodium, de l'acide *méthacrylique;* il a pour formule de constitution :

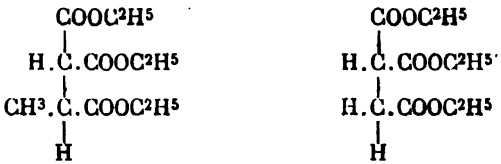
$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad | \\ BrC.COOH \\ \quad | \\ H.C.COOH \\ \quad | \\ \quad H \end{array}$$

L'acide bromopyrotartrique, fusible à 202-204°, aurait l'une des deux formules suivantes :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad | \\ H.C.COOH \\ \quad | \\ BrC.COOH \\ \quad | \\ \quad H \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ \quad | \\ H.C.COOH \\ \quad | \\ BrC.H \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}$$

Un semblable acide conduirait à l'acide *mésaconique* et à l'acide *citraconique*. C'est, en effet, ce qui arrive lorsqu'on le chauffe rapidement. Il perd de l'acide bromhydrique, et il se sublime un corps qui présente toutes les propriétés de l'acide mésaconique. Si l'on en chauffe une grande quantité au bain d'huile, à 210°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique, il se dégage de la vapeur d'eau, et on obtient une huile qui n'est autre que l'*anhydride citraconique*, bouillant à 213-214°. A. FB.

Synthèse des acides citraconique et mésaconique, en partant du propényltricarbonate d'éthyle; C.-A. BISCHOFF (*D. ch., G.*, t. **23**, p. 1930). — L'auteur a commencé par fixer du chlore sur l'éther propényltricarbonique, qui fixe cet halogène beaucoup plus difficilement que ses homologues, par exemple que l'éthényltricarbonate d'éthyle, sans doute à cause de la présence du groupe méthyle, comme l'indique la comparaison des formules des deux corps :



On y arrive cependant en opérant comme il suit : On fait passer un courant de chlore dans 50 grammes de l'éther bouillant à 275-280°. On chauffe en élevant progressivement la température; la décoloration se produit tout à coup à 130°, et la température s'élève à 145°. Puis on chauffe pendant trois heures à 200° et on distille. On obtient une huile jaunâtre, bouillant à 287-288° sous la pression de 770 millimètres, plus dense que l'eau, qui est le *monochloropropényltricarbonate d'éthyle*. On saponifie cet éther par l'acide chlorhydrique. En évaporant le produit de la réaction, on obtient des cristaux qui, après purification par cristallisation dans la benzine, fondent à 202° et présentent les propriétés de l'acide *mésaconique*. On obtient en même temps, en petite quantité, un corps fusible à 161°, dont le point de fusion s'élève, après plusieurs cristallisations, à 168°. Ce corps perd de l'acide carbonique à 172° et fournit de l'acide mésaconique; c'est l'acide *carboxymésaconique*

$$\begin{array}{l} CH^3.C.COOH \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ HOOC.C.COOH \end{array}$$

Les eaux-mères chlorhydriques provenant de la saponification

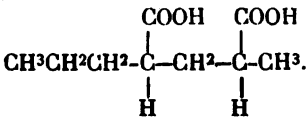
de l'éther monochloré laissent comme résidu, lorsqu'on les évapore, une masse gommeuse, qui, dissoute dans un mélange de chloroforme et d'éther, fournit des cristaux fusibles à 80-100°, mélange d'acides mésaconique et citraconique. Ce dernier acide, qui fond à 80°, peut en être séparé par des cristallisations fractionnées.

En chlorant de même le *butényltricarbonate d'éthyle*, l'auteur a obtenu le dérivé monochloré de cet éther, bouillant à 292°. Par saponification au moyen de l'acide chlorhydrique, il a obtenu une petite quantité d'acide *éthylmaléique* $\begin{matrix} HC.COOH \\ \| \\ C^2H^5.C.COOH \end{matrix}$, formé de groupes de prismes étoilés, fusibles à 90-92°, isomériques avec l'acide pyrocinchonique. Ce corps n'a encore été obtenu qu'en quantité trop faible pour qu'on ait pu en faire une étude approfondie. A. FB.

Action de l'α-bromisobutyrate d'éthyle sur le propylmalonate et l'isopropylmalonate d'éthyle; C.-A. BISCHOFF et **A. TIGERSTEDT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1937). — Les auteurs ont reconnu que la formation de propylisobutényltricarbonate d'éthyle est toujours minime, lorsqu'on se sert de l'α-bromisobutyrate d'éthyle et de l'isopropylmalonate. Avec le propylmalonate, le rendement varie de 17 à 26 0/0 de la quantité théorique. On mélange 76 grammes de ce corps (bouillant à 218-227°) avec une solution chaude de 8gr,6 de sodium dans 100 centimètres cubes d'alcool, et on ajoute 74 grammes d'α-bromisobutyrate d'éthyle. Après deux heures d'ébullition, la masse a une réaction neutre. On obtient 90 grammes d'éther brut, renfermant environ 4 grammes d'une huile bouillant à 300-301°, et répondant à la formule $C^{16}H^{28}O^6$. En saponifiant cet éther propylisobutényltricarbonique par la potasse alcoolique, on obtient un acide tribasique cristallisé, soluble dans l'eau et dans l'éther, qui fond à 167-168° en perdant de l'acide carbonique, et qui répond à la formule $C^{10}H^{16}O^6$. Chauffé à la température de 170°, cet acide donne un corps fusible à 76-80°, acide bibasique répondant à la formule $C^9H^{16}O^4$, qui est un mélange de 2 isomères.

Pour isoler ces isomères, on chauffe l'acide tribasique pendant un jour à 270°; on distille l'anhydride huileux produit, en le séparant en deux portions, qui passent respectivement à 280-295° et 295-300°, et régénérant les acides par une ébullition prolongée des anhydrides avec de l'eau. On obtient ainsi des groupes d'aiguilles

pennées, incolores, fusibles à 44-52°. L'isomère à point de fusion plus élevé peut être isolé par cristallisation fractionnée du mélange primitif dans la ligroïne, ou en chauffant ce mélange à 270° en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique. On obtient une masse blanche, fusible à 101-102°. Ces deux acides présentent une isomérie géométrique. Les auteurs les considèrent comme des acides *éthyldiméthylsuccinIques* ou *propylméthylglutariques symétriques*



A. FB.

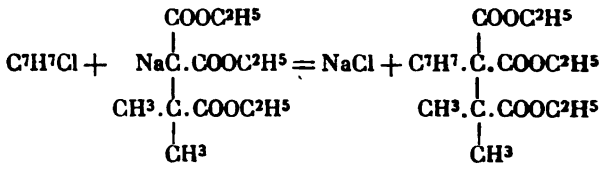
Nouvelles recherches sur les acides benzylméthylsuccinIques et benzyldiméthylsuccinIques ; C.-A. BISCHOFF et **A. DE KUHLBERG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1942). — Les auteurs ont constaté que l'acide *benzylméthylsuccinique symétrique* décrit antérieurement [*Bull.* (3), t. **4**, p. 530]

est bien, comme ils le pensaient, un mélange de deux acides présentant l'isomérie géométrique, qu'ils désignent sous les noms d'acide *para* et d'acide *méso*. On les obtient de la manière suivante :

On fait bouillir pendant deux heures et demie 77 grammes de benzylpropényltricarbonate d'éthyle, bouillant à 220-225° sous la pression de 15 millimètres, avec 55 grammes de potasse et 150 centimètres cubes d'alcool. Après avoir chassé l'alcool, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on épuise au moyen de l'éther. On fait bouillir le produit obtenu avec de l'acide chlorhydrique concentré pendant trois jours; puis on évapore à sec et on épuise le résidu par l'eau. On obtient des cristaux qui fondent à 123-130°. Pour obtenir l'acide *méso*, on chauffe 10 grammes de ce produit à 250° pendant douze heures. Il distille une petite quantité de l'anhydride, fusible à 110°, décrit antérieurement; le résidu fond, après cristallisation dans la benzine, à 108-110°. En faisant bouillir 3gr,8 de ce corps avec 65 centimètres cubes d'eau, on obtient des cristaux qui fondent à 138° et répondent à la formule $C^{12}H^{14}O^4$. Cet acide mésobenzylméthylsuccinique est très soluble dans tous les dissolvants, sauf l'eau froide, qui le dissout difficilement.

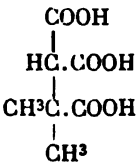
Pour obtenir l'acide *para*, on chauffe pendant deux jours, en tube scellé, à 200-240°, 2 grammes du mélange obtenu plus haut avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 5 centimètres cubes d'eau. On fait cristalliser le produit de la réaction dans l'eau : on obtient des aiguilles fusibles à 159-160°.

Les auteurs ont repris aussi l'étude de l'action du chlorure de benzyle sur le sodo-isobutényltricarbonate d'éthyle; cette réaction devrait donner lieu à un éther tricarbonique, d'après l'équation :

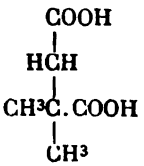


la saponification de cet éther conduirait à l'acide *benzylisobutényltricarbonique* et à l'acide *benzyldiméthylsuccinique*. On obtient en réalité, en dehors de produits qui n'ont pas encore été étudiés, 7 acides bien cristallisés. Les auteurs ont isolé ces acides des produits obtenus en faisant varier les conditions de la réaction du chlorure de benzyle sur l'isobutényltricarbonate d'éthyle, en présence de sodium et d'alcool, en particulier, avec des proportions diverses d'alcool; il ont aussi fait varier les conditions de la saponification et sont arrivés à isoler les corps suivants, dont nous nous contentons de donner les formules et les points de fusion, et dont on trouvera les modes de préparation dans le mémoire original.

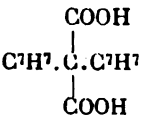
Acide isobutényltricarbonique, fusible à 147-149°.



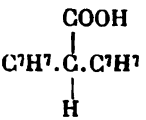
Acide diméthylsuccinique asymétrique, fusible à 140°.



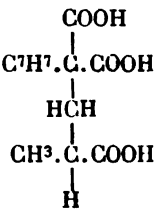
Acide dibenzylmalonique, fusible à 171°.



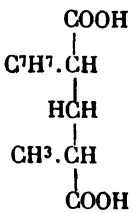
Acide dibenzylacétique, fusible à 85-87°.



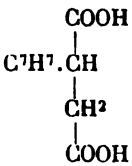
Acide benzylméthylcarboxyglutarique fusible à 178°.



Acide benzylméthylglutarique. fusible à 128-130°.



Acide benzylsuccinique fusible à 153-155°.



A. FB.

Sur la distillation de la colophane dans le vide; C.-A. BISCHOFF et **O. NASTVOGEL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1919). — Les auteurs ont reconnu que les produits de la distillation de la colophane dans le vide sont composés en majeure partie d'un carbure $C^{20}H^{32}$, probablement identique au *colophène*, et d'un acide $C^{20}H^{32}O^2$, isomérique avec les acides sylvique et pimarique, et qu'ils désignent sous le nom d'*acide isosylvique*. En distillant sous la pression de 30 millimètres 2100 grammes de colophane, on a obtenu les quantités suivantes de produits bruts : eau, 11,4 0/0; huile, 75,2 0/0; résidu, 6,9 0/0; pertes et gaz, 6,6 0/0. L'huile a été séparée par plusieurs fractionnements en deux portions principales bouillant à 216-219° et à 248-250°.

La deuxième de ces portions répond à la formule $C^{40}H^{58}O^3$, de l'*anhydride isosylvique;* elle est formée par une masse composée d'aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. En solution alcoolique, ce corps est dextrogyre, $[\alpha]_D = + 63°$. Chauffé avec de la lessive de potasse, il entre en solution; la solution alcaline, agitée avec de l'éther, puis traitée par l'acide acétique étendu, fournit un corps fusible à 60°,5-62°,5, qui répond à la formule $C^{30}H^{32}O^2$. C'est l'*acide isosylvique*, qui a, comme l'acide sylvique, la propriété de donner lieu à une coloration rouge-violacé, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à sa solution dans l'anhydride acétique. La coloration disparaît par l'addition d'eau.

La portion qui bout à 216-219° renferme un diterpène de la

formule $C^{20}H^{32}$, qui est très probablement identique avec le colophène. A. FB.

Sur l'isophorone ; W. F. LAYCOCK (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **258**, p. 230-234). — MM. Fischer et Laycock ayant établi que la métacétone est un mélange d'aldéhyde propionique, de diméthylfurfurane et d'un hydrocarbure (*Bull.*, nouv. sér., t. **3**, p. 139), l'auteur a reconnu que le composé $C^9H^{14}O$ désigné par M. Benedikt sous le nom d'*isophorone* [*Bull.* (2), t. **18**, p. 127], et contenu dans les parties supérieures de l'huile de sucre, est également un mélange. En distillant une huile de sucre commençant à bouillir à 115°, l'auteur a obtenu entre 115 et 150° un nouveau dérivé du furfurane (après élimination des acétones et aldéhydes par la phénylhydrazine), qui a été caractérisé par sa conversion en diacétone 1.4 par l'action de l'eau à 170°. La diacétone produite renferme $C^7H^{12}O^2$ et distille à 197-200° ; elle donne un dérivé pyrrolique par l'action de l'acétate de sodium (réaction de Knorr) et fournit une oxime $C^7H^{14}Az^2O^2$, fusible à 129°. Cette diacétone correspond à une des deux formules

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \quad \text{ou} \quad C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

Le dérivé furfuranique en question est donc un *triméthyle-* ou un *méthyléthylfurfurane.*

La portion de l'huile passant entre 210 et 220°, dans laquelle devrait être contenue l'isophorone, a ensuite été seule examinée ; le fractionnement de 205-215° a une composition qui s'éloigne beaucoup de celle de l'isophorone (C = 86,18 ; H = 9,63, au lieu de 78,25 et 10,14 qu'exige la formule $C^9H^{14}O$). ED. W.

Sur les hydrates de carbone de la patate (Batatas edulis) ; W.-E. STONE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1406). — Lorsqu'on épuise par l'eau de la patate râpée, on obtient un liquide qui ne réduit pas la liqueur de Fehling ou ne la réduit que très faiblement, mais qui devient réducteur lorsqu'on le chauffe avec un acide étendu. En épuisant la patate par l'alcool bouillant, l'auteur a obtenu un sucre cristallisé présentant toutes les propriétés du *saccharose ;* en étudiant deux sortes de patates, il a reconnu qu'elles en renfermaient, l'une (*American Red*) 2,1 0/0, l'autre (*Southern Queen*) 1,44 0/0.

Lorsqu'on fait rôtir la patate, l'amidon, dont elle renferme une forte proportion, est transformé en une matière intermédiaire entre l'amidon et le dextrose, qui ne donne plus avec l'iode qu'une colo-

ration rouge-violet, qui est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Son pouvoir rotatoire, $[\alpha]_D = 176°,3$, rappelle celui de la maltodextrine $[\alpha]_D = 174°,5$. Le sucre de canne primitif est transformé par la cuisson en glucose. A. FB.

Sur les hydrates de carbone de la gomme de pêcher; W.-E. STONE (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2574. — L'incision de l'écorce du pêcher ou de ses fruits avant maturité fournit une gomme que l'hydrolyse transforme en un sucre considéré par Bauer comme identique au galactose. L'auteur a repris l'étude de cette gomme et a reconnu qu'elle renferme toujours les mêmes produits, soit qu'elle provienne de l'écorce, soit qu'elle ait été empruntée aux fruits. Tout d'abord on constate qu'elle renferme du galactose et au moins du pentaglucose, car en la distillant avec de l'acide sulfurique, on obtient de la furfuramide, et en l'oxydant par l'acide azotique, on obtient de l'acide mucique. En chauffant la gomme pendant neuf à dix heures avec 8 fois son poids d'acide sulfurique étendu ($d = 1,03$), on obtient un sirop dont on peut extraire, par une série de cristallisations fractionnées, deux sucres, le *galactose* déjà signalé, et l'*arabinose*, qui présentent respectivement des pouvoirs rotatoires égaux à 102° environ et à 82°. Toutes les autres propriétés des corps obtenus concordent avec celles de ces deux sucres. A. FB.

Composition chimique des enveloppes cellulaires végétales (II); **E. SCHULZE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2579). — Continuant les recherches commencées sur ce sujet [*Bull.*, (3), t. **4**, p. 522), l'auteur s'est demandé si la partie des enveloppes cellulaires qui est insoluble dans les acides étendus, c'est-à-dire la cellulose, ne donne sous l'influence des acides qu'un seul sucre, le glucose. Après avoir isolé la cellulose des diverses graines citées dans son premier mémoire, l'auteur a traité celle-ci par l'acide sulfurique fort. Il n'a obtenu en général que du glucose. La cellulose serait donc un anhydride polymérisé du glucose.

Cet anhydride n'est cependant pas le seul dont la cellulose soit formée, et quelques graines ont présenté des exceptions qui méritent d'attirer l'attention. La cellulose des enveloppes des graines de lupin, qui est tout à fait blanche et presque intégralement soluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, se colore en violet foncé lorsqu'on la fait bouillir avec de la phloroglucine et de l'acide chlorhydrique; la masse colorée, lavée convenablement,

colore en violet le chloral à 50 0/0. C'est une réaction que ne donne pas la cellulose de la graine de cotonnier. Cette même cellulose du lupin, distillée avec de l'acide sulfurique, fournit une quantité notable de furfurol (0gr,082 de furfuramide avec 5 grammes de matière); il semblerait donc que cette cellulose dût donner par hydrolyse un pentaglucose; mais ce pentaglucose n'a pu être isolé.

La cellulose de la graine de caféier donne, outre le glucose, du *mannose*, ainsi que la cellulose de la noix de coco. Aucune des celluloses étudiées n'a fourni de galactose. A. FB.

Sur la présence et la disparition du tréhalose dans les champignons; Em. BOURQUELOT (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 534). — Il résulte de ces recherches de chimie végétale que le tréhalose se transforme très rapidement en mannite après la récolte; le chloroforme empêche cette transformation.

P. A.

Sur le fucusol; C. BIELER et **B. TOLLENS** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **258**, p. 110-128). — Ce mémoire est un développement à la réclamation de priorité élevée par les auteurs, et que notre recueil a déjà fait connaître (*Bull.* (3), t. **3**, p. 648). Il ne nous reste qu'à compléter ce qui est relatif au méthylfurfurol, retiré du fucusol et distillant à 182-184°. Il donne sur une bande de papier imprégnée d'acétate d'aniline une coloration d'un rouge plus jaune que le furfurol. Il donne avec l'alcool et l'acide sulfurique la coloration verte signalée par M. Maquenne. L'ammoniaque concentrée transforme le méthylfurfurol en *hydrométhylfurfuramide*, qui cristallise dans l'alcool faible en aiguilles blanches commençant à fondre à 85° — le produit décrit par M. Hill [*Bull.* (3), t. **3**, p. 112], fondait à 86-87° — et qui, traitées par la soude au bain-marie, sont converties en une base poisseuse, la *méthylfurfurine*, dont l'*oxalate* $C^{18}H^{18}Az^2O^3.C^2H^2O^4$ cristallise dans l'eau en aiguilles mamelonnées. Le *chloroplatinate* $(C^{18}H^{18}Az^2O^3.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité cristallin jaune.

L'*acide méthylpyromucique*, obtenu en traitant le méthylfurfurol par la potasse alcoolique, cristallise en petites aiguilles fusibles à 108°. Il donne avec l'isatine et l'acide sulfurique une belle coloration verte.

Les fucus qui fournissent le fucusol contiennent une matière sucrée, mais que les auteurs n'ont pas encore obtenue cristallisée. Ce sucre, distillé avec de l'acide chlorhydrique, donne un mélange de furfurol et de méthylfurfurol. Traité par la phénylhydrazine,

il donne une *hydrazone*, fusible à 163-165°, de la composition de laquelle $C^{12}H^{18}Az^2O^4$, il résulte que la matière sucrée renferme $C^6H^{12}O^5$, comme le *rhamnose* (ou isodulcite) ; l'hydrazone de ce dernier fond, d'après les auteurs, à 154-156°. ED. W.

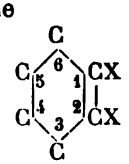
Sur la constitution de la benzine. Produits de réduction de l'acide phtalique ; Ad. BAEYER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **258**, p. 145 à 219). — L'auteur commence par répondre aux critiques formulées par M. Claus contre sa théorie sur la constitution de la benzine en général, et contre ses études sur les acides hydrotéréphtaliques en particulier (*Journ. prakt. Ch.*, t. **40**, p. 69). Nous ne pouvons que signaler cette controverse, qui a fourni à l'auteur l'occasion d'entrer dans de nouvelles considérations sur la constitution de ces acides.

ACIDES HYDROPHTALIQUES. — Les premières études de l'hydrogénation de l'acide phtalique sont dues à MM. Graebe et Born ; elles ont été poursuivies plus récemment par M. Astié (1), dont les résultats sont en grande partie consignés dans le présent mémoire et dont voici un aperçu :

1° L'hydrogénation à froid de l'acide phtalique par l'amalgame de sodium fournit un dihydrure qui, sous divers rapports, diffère de l'acide dihydrophtalique de Graebe et Born, acide qui paraît avoir été un mélange. 2° L'hydrogénation à chaud fournit un tétrahydrure ou plutôt un mélange de plusieurs isomères. L'auteur a entrepris lui-même l'étude de ces isomères et celle des acides hexahydrophtaliques.

D'après la théorie des acides hydrotéréphtaliques, il doit exister 15 acides hydrophtaliques, savoir : *dihydracides*, 6 isomères de position et 1 isomère géométrique (1 acide connu) ; *tétrahydracides*, 4 isomères de position et 2 isomères géométriques (4 acides connus) ; *hexahydracides*, 2 isomères géométriques (tous deux connus).

La dénomination de ces isomères est conforme à celle des acides hydrotéréphtaliques. Ainsi, Δ^1 indique une double liaison entre les atomes de carbone 1 et 2 ; $\Delta^{2\cdot4}$ deux doubles liaisons entre 2 et 3 et entre 4 et 5 de l'hexagone



(1) *Thèse inaugurale*, Munich, 1888.

Acide dihydrophtalique. — On n'en connaît qu'un qui se comporte à l'égard du brome et de XBr comme les acides dihydrotéréphtaliques. Il fixe H^2 à chaud et donne les acides tétrahydriques Δ^2 et Δ^4 ; le permanganate le détruit instantanément. L'auteur présume, en conséquence, qu'il constitue l'acide $\Delta^{2\cdot4}$.

Acides tétrahydrophtaliques. — Les quatre acides Δ^1, Δ^2, Δ^3, Δ^4 sont connus. L'acide Δ^2, qui est le principal produit de l'hydrogénation à chaud de l'acide phtalique, offre une grande analogie avec l'acide Δ^1 tétrahydrotéréphtalique ; il fond à 215° ; il est instantanément détruit par le permanganate. Il est irréductible. Le chlorure d'acétyle le convertit en anhydride, fusible à 78° et se convertissant aisément en son isomère Δ^1, qui se forme par la simple fusion (à 120°) de l'acide tétrahydrique Δ^1 ; celui-ci est identique avec celui dérivé de l'acide hydropyromellitique [*Bull.* (2), t. **13**, p. 548 ; t. **15**, p. 269]. La constitution de cet acide, double liaison entre les termes $\begin{matrix} C.CO^2H \\ \| \\ C.CO^2H \end{matrix}$, est justifiée par les analogies de réaction qu'il offre avec l'acide diéthylmaléique ou pyrocinchonique $\begin{matrix} H^3C\text{-}CH^2\text{-}C.CO^2H \\ \| \\ H^3C\text{-}CH^2\text{-}C.CO^2H \end{matrix}$; ni l'un ni l'autre, par exemple, à l'état d'anhydride, ne fixent le brome ; traités à l'ébullition par l'amalgame de sodium, ils donnent l'un l'acide hexahydrique, l'autre un acide diméthylsuccinique. Enfin le principal produit d'oxydation de l'acide Δ^1 est l'acide *adipique* $(CH^2)^4 < \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}$, que ne fournit aucun des isomères tétrahydrophtaliques ou tétrahydrotéréphtaliques ; cela tient à ce qu'il est le seul qui renferme quatre groupes méthyléniques unis entre eux. L'acide Δ^1 concentré avec de la potasse est converti en acide Δ^2, ce qui correspond à la conversion de l'acide citraconique $\begin{matrix} HC\text{-}CO^2H \\ \| \\ CH^3C\text{-}CO^2H \end{matrix}$ en acide itaconique $\begin{matrix} H^2C.CO^2H \\ | \\ CH^2{=}C.CO^2H \end{matrix}$.

L'acide Δ^4 tétrahydrophtalique se forme à côté de l'acide Δ^2 et fond à la même température ; mais il s'en distingue en ce qu'il n'est pas converti en anhydride par le chlorure d'acétyle à froid, mais seulement à chaud ; son anhydride fond à 140°. Ce point de fusion, ainsi que celui de l'acide, sont les mêmes que ceux de l'acide hexahydrique $\Gamma^{cis\,trans}$; cet acide Δ^4 offre sans doute la même isomérie géométrique.

La chaleur transforme peu à peu l'anhydride Δ^4 en anhydride Δ^3 (sans doute Γ^{cis}).

Acides hexahydrophtaliques. — Ils se forment par l'action de l'amalgame de sodium à chaud sur l'acide tétrahydrique Δ^1. La modification fumarique (*cistrans*) prend naissance lorsqu'on produit les bromhydrates des acides di- et tétrahydriques, et qu'on les réduit ensuite par le zinc et l'acide acétique. L'anhydride de cet acide *cistrans* est converti par la chaleur en sa modification maléique (*cis*); inversement, la modification maléique de l'acide est convertie en modification fumarique par l'action de HCl à chaud.

Voici les caractères comparés de ces deux acides hexahydrophtaliques :

Modification fumarique.	*Modification maléique.*
Soluble dans 434 parties d'eau à 20°.	Plus soluble dans l'eau.
Fusible à 215°, son anhydride fond à 140° en se transformant peu à peu en anhydride fusible à 32° (modification maléique).	Fusible à 192° en se transformant en anhydride fusible à 32°.
Non modifié par HCl à chaud.	Converti par HCl à chaud en modification fumarique.

L'auteur entre dans des considérations théoriques et expérimentales sur la structure géométrique de ces deux acides et sur la position *ortho* qu'y occupent les groupes CO^2H ; il compare ces acides aux acides maléique et fumarique, aux acides diméthylsucciniques, maléoïde et fumaroïde [*Bull.* (3), t. **3**, p. 719 et 721], enfin aux hydrobenzoïnes. Cette partie du mémoire ne peut être résumée.

Partie expérimentale. — *Acide dihydrophtalique.* — L'acide décrit par Graebe et Born est un mélange de divers dérivés hydrogénés. Pour le préparer, on dissout 60 grammes d'anhydride phtalique avec 120 grammes de carbonate de sodium cristallisé dans 420 grammes d'eau, et on y ajoute 250 grammes d'amalgame de sodium à 3 0/0 ; on sature ensuite par CO^2 et on continue ainsi alternativement jusqu'à ce que l'on ait employé 1500 grammes d'amalgame. L'acide phtalique entièrement hydrogéné, ce qui exige cinq jours (c'est ce que l'on reconnaît en précipitant quelques gouttes de liquide par l'acétate de plomb ; le précipité doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique à 50 0/0), on neutralise la solution par HCl, on précipite par l'acide sulfurique étendu et on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante. L'acide dihydrophtalique se dépose en cristaux brillants, du type anorthique,

fusibles à 215°, solubles dans 208 parties d'eau froide et dans 16 parties d'eau à 100°.

Les sels acides de Na et de K cristallisent en lamelles. Le sel de *baryum* est plus soluble à froid qu'à chaud ($5^{gr},31$ pour 100 grammes d'eau froide et seulement 1,28 pour cent d'eau bouillante); le sel acide est moins soluble. Le sel neutre de *calcium* est en aiguilles peu solubles; le sel acide, plus soluble, cristallise en lamelles. Son *éther diméthylique* $C^6H^4(CO^2CH^3)^2$ distille à 250-260°.

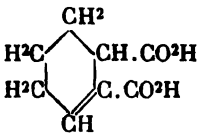
L'acide dihydrophtalique fixe 2HBr (en solution saturée à 0°) au bain-marie; le *dibromhydrate* $C^8H^{10}Br^2O^4$ cristallise dans l'eau en lamelles fusibles à 215° (ou à 200° quand elles ont cristallisé lentement; elles renferment alors H^2O). Le *dibromure* $C^8H^8Br^2O^4$, obtenu en exposant l'acide aux vapeurs du brome, cristallise dans l'alcool faible bouillant; il fond à 185°. L'éther méthylique fixe très facilement le brome, donnant un produit cristallisable en prismes fusibles à 119°.

L'acide dihydrophtalique est très stable, et toutes les tentatives faites pour le transformer en un isomère sont restées infructueuses. En outre, il est incapable de former un *anhydride* par l'action du chlorure d'acétyle, à chaud comme à froid.

Acides tétrahydrophtaliques. — La réduction de l'acide phtalique ou de l'acide dihydrophtalique, en présence de CO^3Na^2, par l'amalgame de sodium à l'ébullition, donne principalement le tétrahydrure Δ^2, accompagné d'un peu de Δ^4 (surtout en partant du dihydrure). On dissout 5 grammes d'anhydride phtalique dans 35 centimètres cubes d'eau avec 10 grammes de cristaux de soude, et on les traite par 150 grammes d'amalgame ajoutés en une fois; il faut trois heures au bain-marie. Pour 5 grammes d'acide dihydrophtalique, il faut $8^{gr},5$ de cristaux de soude et 100 grammes d'amalgame (durée, 2 heures).

On a vu plus haut que les acides Δ^2 et Δ^4 se séparent facilement par l'action du chlorure d'acétyle à *froid*, qui transforme l'acide Δ^2 en anhydride, qui se dissout, sans modifier Δ^4, qui reste insoluble et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. L'acide Δ^2, régénéré de son anhydride, après évaporation du chlorure d'acétyle, et purifié par cristallisation, fond à 215° et se dissout dans 114 parties d'eau froide. Il donne un *dibromure* fusible vers 225°. L'éther est une huile incolore, donnant par l'action du brome un bromure fusible à 73-74°. L'acide Δ^2 en solution alcaline est instantanément oxydé par le permanganate, en donnant de l'acide succinique comme

produit final. La formule



faisait prévoir la formation d'acide glutarique.

L'*anhydride* Δ^2 cristallise dans l'éther en prismes fusibles à 78-79°. Celui formé par l'action de la chaleur sur l'acide est accompagné d'anhydride Δ^1.

Acide Δ^1. — Il s'obtient par son anhydride, qui se forme aux dépens de l'acide Δ^2 (à 220°) ou de son anhydride.

L'*anhydride* Δ^1 cristallise dans l'éther en lamolles fusibles à 74°. Dissous dans l'eau chaude, il donne l'acide, qui cristallise en lamelles clinorhombiques efflorescentes, renfermant 1 molécule H^2O; l'acide est déjà converti, même humide, en anhydride à la température du bain-marie, à laquelle il se volatilise en partie. On a déjà signalé plus haut les analogies et les réactions fondamentales de l'acide Δ^1.

L'*éther diméthylique* de cet acide, qui est une huile incristallisable, fixe facilement le brome, contrairement à ce qui a lieu pour l'acide et son anhydride. Il donne aussi deux bromures, l'un soluble dans la ligroïne et cristallisable en tables fusibles à 83-84°, le second cristallisant dans un mélange d'éther et de ligroïne en aiguilles fusibles à 123-124°.

L'*acide* Δ^4, séparé de l'acide Δ^2 par le chlorure d'acétyle (voir plus haut), cristallise dans l'éther en lamelles fusibles à 215° ; son anhydride, fusible à 140°, cristallise en aiguilles. L'*éther diméthylique* fond à 39-40° et donne un dibromure cristallisant dans l'alcool méthylique en tables fusibles à 116-117°.

Acide Δ^3. — Son anhydride résulte d'une transposition moléculaire à 210-220° de l'anhydride Δ^4, fusible à 140°. L'huile restant se dissout dans l'eau bouillante en se transformant en acide Δ^3, facilement soluble, fusible à 174° et très altérable par la soude, qui le transforme en un acide fusible à 208°, ou plutôt en un mélange des acides tétrahydriques Δ^2 et Δ^4 cristallisant ensemble.

Acides hexahydrophtaliques. — L'acide fumaroïde, le moins soluble des dérivés d'hydrogénation de l'acide phtalique, cristallise dans l'eau en lamelles, dans l'acétone en longues et minces aiguilles clinorhombiques, fusibles à 215-221°. Chauffé brusquement, il distille sans altération. Chauffé lentement, il se transforme dans l'anhydride maléique. Le permanganate le convertit, à chaud en solu-

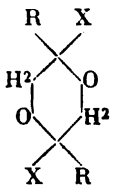
tion alcaline, en un acide $C^8H^{12}O^4$. L'éther diméthylique est cristallisable et fusible à 33°.

L'*acide hexahydrique* (maléique) cristallise en prismes quadrangulaires, solubles, fusibles à 192°. Il résulte de l'hydratation de son anhydride formé par transformation de l'anhydride fumaroïde (voir plus haut). Les sels de Ba et de Zn sont moins solubles à froid qu'à chaud. La soude ne l'altère pas, mais l'acide chlorhydrique le convertit en modification fumarique.

L'anhydride fond à 32° et distille vers 145° dans le vide (18mm).

ED. W.

Sur les composés tautomères; J.-U. NEF (*Lieb. Ann. Chem.* t. **258**, p. 261-318). — Les éthers *dioxypyromellique* et *p.-dioxytéréphtalique*, ainsi que les éthers *p.-dicétohexaméthylènetétracarbonique* et *succinyle-succinique*, offrent une grande analogie avec l'éther acétylacétique. Comme lui, ils dissolvent le sodium, et la combinaison sodique formée réagit sur les chlorures d'alcools ou d'acides; on doit se demander si le groupe R (alcoylé ou acide) ainsi fixé est uni à l'oxygène ou au carbone. Si, par exemple, on suppose dans un éther succinyle-succinique dialcoylé les groupes R unis au carbone, le produit conservera son caractère acétonique, et il ne pourra y avoir d'isoméries qu'une isomérie de position (*cis* et *trans*).



$(X = CO^2C^2H^5)$

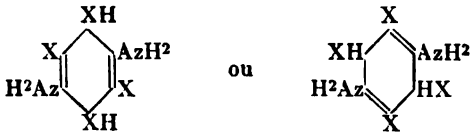
Si, au contraire, les groupes R sont unis à l'oxygène, on aura un composé à double liaison et représentant un dérivé dihydrobenzinique, tel que, par exemple :

Un semblable composé peut offrir six cas d'isomérie dépendant de la situation de ces doubles liaisons, soit, en suivant la notation de M. Baeyer : $\Delta^{1.3}$, $\Delta^{1.4}$, $\Delta^{1.5}$, $\Delta^{2.5}$, $\Delta^{2.6}$ et $\Delta^{3.6}$. Ces isomères, et

ils existent, doivent tous se comporter comme des éthers de phénols et non comme des dérivés cétoniques.

L'étude des dérivés de substitution, alcoylés ou acides, des éthers cités au début, ont montré que le groupe R se porte toujours ainsi sur les termes CO. L'éther succinyle-succinique, en particulier, est très probablement un éther dihydrodioxytéréphtalique, conformément à l'opinion de M. Baeyer (*Bull.*, t. **46**, p. 834). Néanmoins, on le considère toujours comme un composé tautomère (1) fonctionnant tantôt comme une cétone, tantôt comme un phénol; la discussion des faits connus conduit l'auteur à admettre que cette tautomérie n'existe pas, et que l'éther succinyle-succinique se comporte uniquement comme un composé hydroxylé; il en est de même des éthers dioxytérépthalique et dioxypyromellique. Les états desmotropiques signalés par MM. Hantzsch et Herrmann ne sont que des cas d'isomérie physique.

Partie expérimentale. — *Éther diamidodihydropyromellique*



Il se forme, à côté de l'éther p.-dicétonhexaméthylène-tétracarbonique, dans l'action de la poudre de zinc (avec SO^4H^2) sur l'éther diamidopyromellique en solution alcoolique; son insolubilité dans les alcalis permet de l'isoler aisément du produit principal. Très peu soluble dans l'alcool bouillant, il se dépose en longues aiguilles incolores, fusibles à 213°. Sa solution est incolore, mais s'oxyde à l'air en rougissant. On obtient le même corps en chauffant l'éther p.-dicétonhexaméthylène-tétracarbonique avec de l'acétate d'ammonium. La transformation inverse s'effectue très aisément par l'addition de SO^4H^2 et d'un peu d'eau :

$$H^2C^6\left\{\begin{matrix}(AzH^2)^2\\(CO^2C^2H^5)^4\end{matrix}\right. + 2H^2O = H^2C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\(CO^2C^2H^5)^4\end{matrix}\right. + 2AzH^3.$$

Traité par Br^2, l'éther dihydrodiamidé régénère l'éther diamidé en enlevant H^2.

Pyrazolone de l'acide dioxypyromellique

$$(CO^2H)^2C^6\left(\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\!\!>Az.C^6H^5\right)^2.$$

— Poudre grenue jaune, se déposant lorsqu'on chauffe au bain-

(1) Voir à ce sujet entre autres : *Bull.*, t. **46**, p. 310; t. **49**, p. 467; t. **50**, p. 549, 583.

marie l'acide dioxypyromellique avec une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine (le double de la quantité calculée). Les alcalis le dissolvent avec une couleur pourpre, qui tire peu à peu au rouge, puis au jaune au contact de l'air ou sous l'influence d'un agent oxydant; le corps, qui est alors précipité par un acide, est jaune, amorphe, et a pour composition $(CO^2H)^2C^6\left(\begin{matrix}CO\\Az\end{matrix}>Az\text{-}C^6H^5\right)^2$.

La réaction qui donne naissance à cette pyrazolone s'explique le plus aisément si l'on considère l'acide dioxypyromellique comme acide *hydroquinone-tétracarbonique* :

$$(CO^2H)^2C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\(COOH)^2\end{matrix}\right. + 2AzH^2.AzHC^6H^5 = 4H^2O + (CO^2H)^2C^6\left(\begin{matrix}AzH\\CO\end{matrix}>AzC^6H^5\right)^2.$$

Lorsqu'on traite cette pyrazolone par le chlorure de benzoyle, on obtient un composé cristallisable dans l'alcool en flocons jaunes, à fluorescence verdâtre, comme la solution elle-même. Ce corps, qui fond à 140°, et se sublime à une température élevée, est l'*anhydride* $O<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C^6\left(\begin{matrix}Az(COC^6H^5)\\CO\end{matrix}>AzC^6H^5\right)^2$. Dissous dans l'alcool et porté à l'ébullition avec de la soude, cet anhydride ne perd pas de benzoyle ; le précipité, produit ensuite par sursaturation au moyen de la soude, est l'acide correspondant, car il est soluble dans les carbonates alcalins.

Dianhydride hydroquinone-tétracarbonique $C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\(C^2O^3)^2\end{matrix}\right.$. — Il se sublime vers 350° lorsqu'on chauffe l'acide dioxypyromellique. Il cristallise dans l'éther acétique ou dans l'acétone en beaux prismes jaunes, à fluorescence rouge. Il se dissout dans l'eau avec une couleur rouge ; mais il se transforme alors peu à peu en oxyde pyromellique. Le dérivé *diacétylé* $C^6\left\{\begin{matrix}(O.COCH^3)^2\\(C^2O^3)^2\end{matrix}\right.$ forme des lamelles nacrées fusibles et volatiles à une température élevée. Les sels du dianhydride sont d'un rouge foncé, presque noirs.

Action des halogènes et de l'acide azotique sur l'acide hydroquinone-tétracarbonique. — L'action du brome n'a lieu qu'en présence de l'eau et donne du bromanile, avec dégagement de CO^2. L'action du chlore donne de même du chloranile. L'action de l'acide azotique fumant, à 0°, donne non le nitranile $C^6(AzO^2)^4O^2$, mais l'acide nitranilique. Si l'on cherche à hydrogéner l'acide hydroquinone-tétra carbonique par l'amalgame de sodium, le produit se décompose avec dégagement de CO^2 lorsqu'on cherche à le mettre en liberté par un acide. On observe la même instabilité lorsqu'on

cherche à saponifier l'éther p.-dicétonhexaméthylène-tétracarbonique.

Recherches pour établir si les radicaux substitués dans les éthers dioxypyromellique et p.-dicétonhexaméthylène-tétra carbonique se fixent sur le carbone ou sur l'oxygène. — L'éther diméthyloxypyromellique, fusible à 95°, ne réagit ni sur la phénylhydrazine, ni sur l'hydroxylamine; les groupes CH^3 sont donc fixés à l'oxygène (1). Il n'est modifié ni par le brome, ni par la poudre de zinc. Pour y prouver plus directement la présence des groupes OCH^3, l'éther éthylique diméthylé fut saponifié par la soude (la *moitié* de la quantité théorique) et l'alcool; le sel sodique produit fut converti en sel d'argent qu'on éthérifia ensuite par l'iodure de méthyle. On obtint ainsi le diméthoxypyromellate de méthyle

$$C^6(OCH^3)^2(CO^2CH^3)^4$$

fusible à 135° et cristallisable en tables rhombiques.

L'*acide diméthoxylé* est soluble dans l'eau et cristallisable en aiguilles. Par l'action de ICH^3 sur l'éther dioxypyromellique disodé, on obtient, comme produit intermédiaire, le composé $C^6(ONa)(OCH^3)(CO^2C^2H^5)^4$, cristallisable dans l'alcool en belles tables jaunes, à fluorescence verte; traité par SO^4H^2 étendu, ce sel donne une huile de même couleur, volatile, constituant évidemment le corps $C^6(OH)(OCH^3)(CO^2C^2H^5)^4$, car il régénère le sel primitif par l'action de la soude. Le *dérivé diacétylé* $C^6\left\{\begin{matrix}(OCOCH^3)^2\\(CO^2CH^3)^4\end{matrix}\right.$ obtenu à l'aide de l'éther disodé, se présente en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 147°, distillables sans décomposition.

Toutes ces réactions sont celles d'un éther à base phénolique. Dissous dans l'alcool méthylique, et traité par la poudre de zinc et HCl concentré, il fixe H^2 pour donner le *dihydrodiacétyle-dioxypyromellate de méthyle* $H^2C^6(O.COCH^3)^2(CO^2CH^3)^4$, cristallisable dans l'alcool méthylique (dans lequel il est peu soluble), sous forme d'une poudre blanche fusible à 173° ou bien en aiguilles peu stables (il y a dimorphisme). Ce dérivé dihydrique est dédoublé par SO^4H^2 en acide acétique et éther p-dicétonhexaméthylène-tétracarbonique. L'éthylate de sodium produit un dédoublement analogue. Le brome *sec* lui enlève l'hydrogène ainsi que l'acétyle, pour donner le dioxypyromellate de méthyle fusible à 207°. — On obtient le même dérivé dihydrodiacétylé en traitant le sodium

(1) C'est ce qu'à déjà établi l'auteur dans un premier mémoire (*Amer. Chem. J.*, t. **11**, p. 1; en extrait *Berichte*, 1889, p. 289).

dicétonhexaméthylène-tétracarbonate de méthyle par le chlorure d'acétyle, preuve que dans cet éther aussi le groupe substitué se porte sur l'oxygène.

Éther dibenzoyle-dioxypyromellique $C^6 \left\{ \begin{matrix} (OC^7H^5O)^2 \\ (CO^2C^2H^5)^4 \end{matrix} \right.$. — Son étude conduit à la même conclusion. On l'obtient aisément en agitant avec du chlorure de benzoyle l'éther dioxypyromellique dissous dans la soude. Il cristallise dans l'alcool en tables orthorhombiques incolores, fusibles à 157°, inattaquables par l'acide azotique fumant et par le brome. Son dérivé *dihydrique* $H^2C^6 \left\{ \begin{matrix} (OC^7H^5O)^2 \\ (CO^2C^2H^5)^4 \end{matrix} \right.$ cristallise dans l'acide acétique en prismes clinorhombiques, fusibles à 135° et distillables sans décomposition. Ses réactions sont semblables à celles du dérivé dihydracétylé.

Position des groupes substitués dans les éthers dioxytéréphtalique et succinyle-succinique. — Éther diméthoxytéréphtalique $(1.4)C^6H^2(OCH^3)^2(CO^2C^2H^5)^2$. — Cet éther, obtenu par l'action de CH^3I sur le sodium-dioxytéréphtalate d'éthyle, cristallise dans l'alcool en tables rhombiques, incolores par transparence, mais douées d'une forte fluorescence violette ; les solutions offrent le même caractère. Il fond à 101°,5 et se volatilise sans décomposition. L'hydroxylamine, la phénylhydrazine, l'hydrogène naissant, le brome à froid sont sans action. A 100°, le brome produit, avec dégagement de HBr, un corps incolore, non fluorescent, cristallisé en aiguilles fusibles à 128°.

L'*acide diméthoxytéréphtalique*, obtenu en saponifiant l'éther par la soude alcoolique, cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores, non fluorescentes, fusibles à 265° ; la solution seule est fluorescente. Le sel d'argent cristallise en aiguilles concentriques. Le chlorure ferrique ne colore pas la solution.

Éther dibenzyle-dioxytéréphtalique $C^6H^2(OC^7H^7)^2(CO^2C^2H^5)^2$. — Obtenu en traitant l'éther disodé par le chlorure ou l'iodure de benzyle, il cristallise dans l'alcool en aiguilles clinorhombiques, fusibles à 96°5, incolores avec fluorescence violette. Mêmes réactions générales que le composé méthylé. Le brome l'attaque déjà à froid en donnant HBr et des aiguilles fusibles à 132°. Traité par HCl alcoolique, il est aisément converti en éther dioxytéréphtalique.

Éthers dihydrodibenzyle-dioxytéréphtaliques α, β, γ et π. — L'éther dibenzylé fixe H^2 sous l'influence de la poudre de zinc et de HCl, mais le rendement en dérivé hydrogéné est faible, en raison du dédoublement provoqué par HCl. L'éther hydrogéné (pro-

duit 1.4) $H^2C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} (OC^7H^7)^2 \\ (CO^2C^2H^5)^2 \end{matrix} \right.$, très peu soluble dans l'alcool bouillan, cristallise en fines aiguilles incolores, fusibles à 169° et sublimables. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique en éliminent facilement le benzyle.

Le succino-succinate d'éthyle disodé, qui retient 5 0/0 d'alcool à 100° (il s'enflamme spontanément si l'on cherche à pousser la dessiccation plus loin) étant traité par le chlorure ou plutôt par l'iodure de benzyle, fournit un produit incolore, insoluble dans les alcalis et cristallisable dans l'alcool en aiguilles fusibles à 128°. Celles-ci constituent un mélange des isomères β et γ du dérivé hydrogéné précédent.

L'*isomère* β se sépare après plusieurs cristallisations dans l'alcool, où il est le moins soluble; il fond à 148°5. Il n'est pas susceptible d'hydrogénation et ne produit pas de réaction avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. Les agents oxydants et le brome ne lui enlèvent pas d'hydrogène. Lorsqu'on dissout l'isomère β ou le mélange fusible à 128° dans SO^4H^2 concentré et qu'on précipite ensuite par l'eau, on obtient un *polymère*, presque insoluble dans l'alcool bouillant et cristallisant dans l'acide acétique en octaèdres ou dodécaèdres limpides, fusibles à 272°, solubles dans le chloroforme. Si l'on a employé le mélange fusible à 128°, l'isomère β, qui n'est pas modifié, reste mélangé au polymère, dans la proportion de 75 0/0 environ, et s'en sépare par dissolution dans l'alcool.

L'*isomère* γ cristallise dans l'alcool en faisceaux d'aiguilles, qui fondent à 140°5. Ses caractères chimiques sont ceux de l'isomère β.

Éther diacétyle-dioxytéréphtalique. — Ce dérivé fusible à 254°, ainsi que le dérivé acétylé de l'éther succino-succinique fusible à 169°, ont déjà été décrits par M. Wedel (*Bull.* t. **41**, p. 182). Ce dernier éther est insoluble dans la soude et est dédoublé par le brome en bromure d'acétyle et éther dioxytéréphtalique, tandis que le dérivé acétylé de ce dernier résiste à l'action du brome. Ces deux dérivés acétylés sont isomorphes et du type clinorhombique (mesures de M. Muthmann).

Éther bibenzoyle-dioxytéréphtalique $C^6H^2(OC^7H^5O)^2(CO^2C^2H^5)^2$. — Peu soluble dans l'alcool bouillant, il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 174°, volatiles sans altération. Il est dédoublé par SO^4H^2 en acide benzoïque et éther dioxytéréphtalique ; par l'éthylate de sodium en benzoate et éther dioxytéréphtalique disodé. Délayé dans l'alcool et traité par la poudre de zinc

et HCl concentré, il fixe H^2 pour donner 3 isomères *dihydrodibenzoyle-dioxytéréphtaliques* $H^2C^6H^2(OC^7H^5O)^2(CO^2C^2H^5)^2$. — L'un d'eux, α, prend seul naissance par l'action du chlorure de benzoyle sur le disodium-succinosuccinate d'éthyle et cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 165°. Il n'est pas susceptible d'hydrogénation. L'acide sulfurique le dédouble en acide benzoïque et dibenzoyle-succinosuccinate d'éthyle. Il ne cède pas d'hydrogène aux agents oxydants; mais, traité par le brome en solution sulfocarbonique, il est dédoublé en HBr et éther dibenzoyle-dioxytéréphtalique.

Les *isomères* β et γ se séparent de l'isomère α par leur plus grande solubilité dans l'alcool. Pour les séparer l'un de l'autre, on les dissout dans aussi peu d'éther que possible, et on ajoute à la solution un peu de pétrole léger (bouillant de 30 à 50°); par une cristallisation lente, il se dépose alors des cubes limpides, des tables rectangulaires et de longues tables obliques qu'on peut séparer mécaniquement. Les cristaux cubiques, désignés par β, fondent à 138°, les tables obliques ou modification γ, à 102°,5. Quant aux rectangulaires, elles constituent une modification dimorphe de l'isomère β et se transforment en cubes à 110°.

Lorsque la réduction du dibenzoyle-dioxytéréphtalate d'éthyle par la poudre de zinc a lieu avec une solution alcoolique de HCl, on obtient, outre le dérivé dihydrique α, deux ou même trois autres isomères, difficiles à isoler parce qu'ils forment des mélanges isomorphes. L'examen optique et cristallographique a montré à M. Muthmann que ces isomères sont différents des isomères β et γ. Il a reconnu des tables clinorhombiques fusibles vers 85-90° et des tables rhombiques fusibles à 100-110°. Le dédoublement de ces produits par SO^4H^2 en acide benzoïque et éther succinosuccinique montre bien que ce sont des éthers dihydrodibenzoyle-dioxytéréphtaliques. Quant à l'éther succinosuccinique, il est très probable qu'il représente un des six isomères dihydrodioxytéréphtaliques.

L'auteur termine son mémoire par quelques faits complétant ses recherches sur le *durol*. (*Bull.*, t. **46**, p. 91.)

Dinitropyromellate de méthyle. — Aiguilles aplaties et brillantes, fusibles à 180°,6. Donnent par réduction le dérivé *diamidé*, qui cristallise dans l'alcool méthylique en longues aiguilles orangées, fusibles à 149°,6. Oxydé par l'acide chromique ou traité par le brome, il donne non une quinonimide, mais un azodérivé polymère, cristallisé en lamelles jaunes. Réduit par la poudre de zinc et l'acide sulfurique, ce dérivé diamidé fournit le *p.-dicéton-*

hexaméthylène-tétracarbonate de méthyle en cristaux cubiques, denses, qui fondent à 175° et que le brome transforme en *dioxypyromellate de méthyle*. Cet éther est une poudre grenue jaune, à fluorescence verte, volatile sans décomposition.

Quinone-tétracarbonate de méthyle. — A été obtenu en oxydant par l'acide azotique le dioxy- ou le diamidodérivé ci-dessus. Il cristallise dans l'esprit de bois en prismes incolores, renfermant 2 molécules CH^4O qu'ils perdent à 150°; le composé est alors jaune, fond à 207° et se sublime en aiguilles jaunes. ED. W.

Sur les deux acides diphénylsuccinIques ; R. ANSCHÜTZ et **P. BENDIX** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 61 à 100). — L'isomérie de ces deux acides est-elle du même ordre que celle des acides maléique et fumarique ? Telle est à peu près la question que les auteurs ont cherché à résoudre en recherchant si les acides diphénylsuccinIques fournissent bien un seul et même anhydride, comme cela a lieu pour les acides maléique et fumarique. Le point de départ pour obtenir les acides diphénylsuccinIques est l'*anhydride diphénylmaléique* (ou stilbène-dicarbonique) décrit par M. Reimer (*Bull.*, t. **37**, p. 157). Cet anhydride est soluble dans le chloroforme et la benzine, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cristallisé de sa solution chloroformique par l'addition d'alcool, il se présente en cristaux prismatiques orthorhombiques. Il distille dans le vide (15 millimètres) à 236°.

Le *diphénylmaléinanile*

$$\begin{array}{l} C^6H^5.C\text{-}CO \\ \quad\quad \| \quad >AzC^6H^5 \\ C^6H^5.C\text{-}CO \end{array} \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^6H^5C\text{-}CO\text{-}AzC^6H^5 \\ \quad\quad \| \quad >O \\ C^6H^5C\text{-}CO \end{array}$$

produit par l'action de l'aniline à 120°, cristallise dans le chloroforme additionné d'alcool en aiguilles fusibles à 174-175°; il distille à 293° sous la pression de 14 millimètres. Saponifié, il donne, suivant l'agent employé, l'anhydride ou l'acide diphénylmaléique. Il n'y a pas de transformation isomérique, et celle-ci n'est produite, au surplus, par aucune des méthodes qui permettent de passer de l'acide maléique à l'acide fumarique.

ACIDES DIPHÉNYLSUCCINIQUES. — Les acides α et β se forment simultanément, d'après Reimer, lorsqu'on traite l'anhydride diphénylmaléique par l'amalgame de sodium, en liqueur alcaline; la même chose a lieu, mais avec une prédominance plus marquée de l'acide β lorsqu'on opère en solution acide. La séparation des acides α et β s'effectue aisément par leurs sels de baryum.

Le *sel de baryum* α $C^{16}H^{12}O^4Ba + 2H^2O$ exige 312 parties d'eau à 17° pour se dissoudre; le sel β, qui cristallise avec $7H^2O$, n'en exige que 4,742. — L'*éther diéthylique* α fond à 84°; l'éther β à 140-141°.

Anhydrides diphénylsuccinique $C^{16}H^{12}O^3$. — L'*anhydride* α, obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide α, fond à 115-116° et distille à 240° sous une pression de 15 millimètres. Traité par l'eau bouillante, il fournit de 94,5 à 96,8 0/0 d'acide α et 3,2 à 4,8 d'acide β; traité par la potasse, il donne 85,8 0/0 d'acide α.

L'anhydride obtenu par le même procédé avec l'acide β, ce qui n'a lieu qu'à chaud, fond vers la même température que le précédent, mais fournit par l'action de l'eau bouillante 75 0/0 d'acide α et 25 0/0 d'acide β. En traitant le sel d'argent β par le chlorure d'acétyle, ce qui a lieu à basse température, on obtient un anhydride qui donne jusqu'à 70 0/0 d'acide β par l'action de l'eau. Les différences sont plus nettes lorsqu'on traite par le chlorure d'acétyle les sels de baryum desséchés et arrosés d'éther anhydre.

L'anhydride α ainsi obtenu fond à 115-116°, cristallise en tables orthorhombiques (mesurées par M. Jenssen). Celui obtenu par le sel de baryum β fondait à 110-111° et représente un mélange d'anhydrides α et β donnant de 55 à 70 0/0 d'acide β par l'action de l'eau.

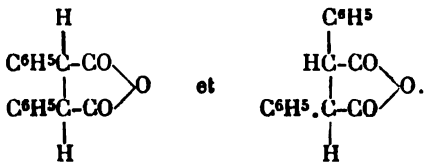
La distillation des anhydrides dans le vide (15 millimètres) présente les mêmes circonstances, qu'on envisage l'anhydride α seul ou l'anhydride β mélangé d'anhydride α; elle a lieu vers 240° et le produit distillé fournit par l'action de l'eau environ 90 0/0 d'acide α et 10 0/0 d'acide β.

Action de la chaleur sur les acides diphénylsucciniques. — Entre 150 et 185° l'acide α est converti moitié en acide β, moitié en anhydride. Quant à l'acide β, il ne perd pas encore de poids à 185°. La transformation de l'acide α en β a lieu en présence de l'eau à 165-200° dans la proportion de 30 0/0.

Il résulte de ces expériences qu'il existe deux anhydrides diphénylsucciniques, quoique l'isomère β n'ait pu être isolé de α.

Diphénylsuccinanile $C^{22}H^{17}AzO^2$. — Quelle que soit l'origine de l'anhydride, celui-ci donne par l'action de l'aniline le même produit; celui-ci cristallise dans l'acide acétique en aiguilles brillantes, fusibles à 230-231°. Il est converti par la baryte bouillante en *acide diphénylanilesuccinique* $C^{22}H^{19}AzO^3$, cristallisable dans l'alcool en aiguilles soyeuses fusibles à 200°.

Les anhydrides diphénylsucciniques doivent être, d'après la théorie de M. Wislicenus, réprésentés par les formules



La seconde, qui représente le composé le plus stable, doit être celle de l'anhydride α. Vient enfin la discussion des formules représentant les transformations éprouvées par l'acide α. ED. W.

Sur le trinitromobenzène dissymétrique (1.2.4); **C.-A. LOBRY de BRUYN** (*R. tr. ch. P.-B.* 1890, t. **9**, p. 184). — L'auteur le prépare en chauffant dans des matras à long col pendant 50 à 60 heures, et en élevant graduellement la température de 80° à 155°, un mélange de paradinitrobenzène, d'acide nitrique ($d = 1.52$) et d'acide sulfurique (cristallisé). Le mélange acide est employé en grand excès. La marche de l'opération est contrôlée chaque jour en versant quelques gouttes du produit dans l'eau, et prenant le point de fusion de la partie solidifiée. Ce point de fusion va constamment en diminuant; il se produit en outre une oxydation lente, en même temps qu'il se sublime des aiguilles de paradinitrobenzène. Au bout de six jours le produit est versé dans l'eau froide; il se précipite une matière huileuse, qui ne tarde pas à se solidifier. Les eaux acides, filtrées et épuisées avec du chloroforme, en donnent encore une certaine quantité. Ces deux parties réunies sont lavées au carbonate de soude et séchées. La masse cristalline est alors placée dans une cornue chauffée au bain d'huile à environ 150°. En dirigeant alors dans la cornue un courant de CO^2 sec, le paradinitrobenzène inattaqué est entraîné, tandis que le trinitrobenzène reste dans la cornue.

Ce dernier est purifié par dissolution dans AzO^3H de densité 1.4 et chaud. Par refroidissement il se dépose à l'état de pureté; après lavage et dessiccation on le fait recristalliser dans l'éther ou dans l'alcool méthylique.

Le trinitrobenzène (1.2.4) est un corps cristallisé, jaune clair, fusible à 57°,5. Densité 1,72. Soluble dans la benzine, le chloroforme, l'alcool méthylique, l'éther, l'alcool éthylique, peu soluble dans CS^2. Il est susceptible d'une surfusion prolongée, mais cristallise quand on le touche avec une baguette de verre.

Lorsqu'on traite le trinitrobenzène (1 gr.) par une solution de

1 gramme de sodium dans 50 centimètres cubes d'alcool méthylique, il se forme immédiatement du nitrite de sodium. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, il se sépare du chlorure de sodium, et le liquide filtré évaporé laisse déposer du dinitroanisol $C^6H^3(AzO^2)^2OCH^3$, fusible à 88°.

En remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique, on observe la production de dinitrophénol (51 0/0) et de dinitrophénéthol (42 0/0) $C^6H^3OC^2H^5(AzO^2)^2(1.2.4)$ fusible à 86°, et que l'on peut séparer l'un de l'autre au moyen d'une solution très étendue de potasse.

Une solution étendue et bouillante de carbonate de soude transforme le trinitrobenzène en dinitrophénol $C^6H^3OH(AzO^2)^2$, fusible à 112°.

Le cyanure de potassium en solution méthylalcoolique agit comme le méthylate de sodium, en donnant naissance à du dinitroanisol $C^6H^3OCH^3(AzO^2)^2$ fusible à 88°. R. C.

Sur la transformation de l'orthochloro- et de l'orthobromo-nitrobenzène en orthonitranisol et orthonitrophénol; A. LOBRY de BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1890, t. 9, p. 197). — $C^6H^4ClAzO^2$ (1.2) *et* $NaOCH^3$. — L'orthochloronitrobenzène, préparé par la méthode de M. Sandmeyer en partant de l'orthonitraniline, est traité par une solution méthylique de $NaOCH^3$ à l'ébullition pendant six heures. L'alcool est évaporé et le résidu est repris par l'eau et filtré pour séparer un liquide huileux qui, distillé dans un courant de vapeur d'eau, donne un liquide jaune clair possédant la composition du nitroanisol $C^6H^4OCH^3AzO^2$. La transformation est quantitative.

$C^6H^4BrAzO^2$ (1.2) *et* $NaOCH^3$. — L'orthobromonitrobenzène, chauffé pendant trois heures en tube scellé à 100° avec une solution méthylique de méthylate de sodium, donne également du nitroanisol (90 0/0) suivant l'équation :

$$C^6H^4BrAzO^2 + NaOCH^3 = C^6H^4OCH^3AzO^2 + BrNa..$$

$C^6H^4ClAzO^2$ (1.2) *et* $NaOC^2H^5$. — Les deux corps étant en solution dans un grand excès d'alcool, on fait bouillir cette solution pendant cinq jours. On distille alors l'alcool et le résidu, traité par une lessive de soude faible, puis lavé, est entraîné par la vapeur d'eau. Le corps obtenu présente la composition du nitrophénéthol $C^6H^4AzO^2OC^2H^5$ (80 0/0).

$C^6H^4BrAzO^2$ (1.2) *et* $NaOC^2H^5$. — En chauffant une solution alcoolique de ces deux substances, le brome est remplacé par le

groupe oxéthyle. On obtient en nitrophénéthol environ 66 0/0 du rendement théorique.

Il résulte de ces faits qu'on peut remplacer les halogènes du chloro- et du bromonitrobenzène par un groupe OCH^3 ou OC^2H^5, et c'est le méthylate de sodium qui se prête le mieux à ce remplacement. Il semble résulter aussi que des deux halogènes Cl et Br, la liaison du premier avec le noyau benzinique est plus faible que celle du dernier, à l'inverse de ce qu'on observe dans la série grasse; une étude de la vitesse de transformation pourrait éclaircir ce point. R. C.

Sur la formation du dinitrophénol symétrique; C.-A. LOBRY de BRUYN (*R. tr. ch. P.-B.*, 1890, t. **9**, p. 208). — Le trinitrobenzène symétrique se transforme complètement en dinitroanisol quand on le traite par une solution méthylique de méthylate de sodium. La réaction est terminée après une demi-heure d'ébullition. Ce dinitroanisol fond à 105°. Il est facilement transformé en phénol correspondant par l'acide chlorhydrique concentré en tube scellé vers 170°. Il se forme du chlorure de méthyle, et le contenu des tubes, coloré en rouge, se dissout dans une solution étendue de soude. Après purification, le dinitrophénol formé fond à 122°. Il n'est pas attaqué par AzO^3H étendu. L'acide nitrique de densité 1.4 l'attaque en donnant du trinitrophénol. R. C.

Sur la thiophénylhydrazine; J. RUHL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3482). — La thioaniline de Merz et Weith diazotée, traitée par du sulfite de soude et réduite par la poudre de zinc, donne nettement le dérivé hydrazinique correspondant.

La thiophénylhydrazine cristallise en feuillets jaunes, fusibles à 115°, et se décomposant à 130°.

Cette base de formule $S<\begin{matrix}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}AzH^2\\C^6H^4\text{-}AzH\text{-}AzH^2\end{matrix}$ est difficilement soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. La liqueur de Fehling donne une réduction à froid.

La thiophénylhydrazine réagit avec un grand nombre de produits organiques : ainsi la benzaldéhyde donne l'hydrazone correspondante $S<\begin{matrix}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}Az{=}CHC^6H^5\\C^6H^4\text{-}AzH\text{-}Az{=}CHC^6H^5\end{matrix}$; la phénylurée fournit une sulfosemicarbazide, etc.

L'auteur continue ses recherches. E. E.

Nitration des acides oxybenzoïques au moyen de l'acide nitreux; A. DENINGER [*Journ. prakt. Chem.*, (2), t. **42**, p. 550]. — *Acide m.-nitrosalicylique* $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(OH)_{(2)}AzO^2_{(5)}$. — Un mélange d'acide salicylique (100 gr.), de nitrite de sodium (130 gr.) et d'eau (150 gr.) est additionné peu à peu d'acide sulfurique (1,2 litres) d'une densité de 1,52; la température ne doit pas dépasser 15° pendant le mélange. On abandonne le tout pendant 4 heures, puis on chauffe pendant quelque temps à 50°, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses; on laisse enfin refroidir, on filtre et on fait recristalliser dans l'eau bouillante. On obtient finalement 85 grammes d'acide nitrosalicylique, fusible à 228°.

Acide m.-nitrosalicylique $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(OH)_{(2)}(AzO^2)_{(3)}$. — On mélange 100 grammes d'acide salicylique avec 170 grammes de nitrite de sodium et 150 grammes d'eau, et on ajoute rapidement 1 litre d'acide sulfurique (d = 1,52), préalablement chauffé à 60°; la réaction est très vive. On laisse refroidir, puis on filtre et on fait bouillir pendant assez longtemps avec de l'eau pour volatiliser l'o.-nitrophénol formé dans la réaction. On obtient finalement 70-80 grammes d'acide nitrosalicylique, fusible à 144°.

Acide m.-nitro-p.-oxybenzoïque. — On mélange 100 grammes d'acide p.-oxybenzoïque avec 200 grammes de nitrite de sodium et 200 grammes d'eau; on ajoute 1 litre d'acide sulfurique (d = 1,52) chauffé à 40°, et on maintient le tout au bain-marie pendant longtemps. On termine, comme plus haut, par quelques cristallisations dans l'eau bouillante. On obtient ainsi 120 grammes d'acide m.-nitro-p.-oxybenzoïque, fusible à 185°.

Le même composé peut encore être préparé par l'action de l'acide nitrosylsulfurique (6 gr.) sur l'acide p.-oxybenzoïque (4 gr.) au bain-marie.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, cet acide nitro-p.-oxybenzoïque fournit l'acide amidé correspondant; ce dernier brunit rapidement à l'air; sa solution aqueuse donne, par le chlorure ferrique, une coloration bleue; il forme un sulfate cristallisé en aiguilles blanches, peu solubles et renfermant $[C^6H^3(CO^2H)(OH)(AzH^2)]^2SO^4H^2$.

AD. F.

Dérivés de l'acide p.-bromo-m-nitrobenzoïque; A. GROHMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3445-3451). — *Chlorure de p.-bromo-m.-nitrobenzoyle* $C^6H^3Br(AzO^2)COCl$. — Cristaux d'un blanc-jaunâtre, fusibles à 51-53°, solubles dans le benzène, l'acétone, le chloroforme, peu solubles dans la ligroïne, obtenus

par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide p.-bromo-m.-nitrobenzoïque.

P.-bromo-m.-nitrobenzanilide $C^6H^3Br(AzO^2)CO.AzH.C^6H^5$. — On l'obtient par l'action de l'aniline au bain-marie sur le chlorure précédent. Cristaux clinorhombiques orangés, fusibles à 156°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'acétone, peu solubles dans l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau.

M.-nitro-p.-anilidobenzanilide

$$C^6H^3(AzO^2)(AzH.C^6H^5)CO.AzH.C^6H^5.$$

— On l'obtient en portant à l'ébullition un mélange de chlorure p.-bromo-m.-nitrobenzoïque avec 4 molécules d'aniline. Elle cristallise dans l'acide acétique en lamelles d'un rouge de sang, fusibles à 216°, solubles dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, insolubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole.

P.-bromo-m.-nitrobenzamide $C^6H^3Br(AzO^2)CO.AzH^2$. — Par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le chlorure p.-bromo.m.nitrobenzoïque au bain-marie. Aiguilles incolores, fusibles à 156°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole, le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone.

M.-nitro-p.-amidobenzamide $C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)CO.AzH^2$. — Par l'action de l'ammoniaque alcoolique à 180° sur le chlorure de p.-bromo-m.-nitrobenzoyle. Aiguilles jaune-citron, fusibles à 227°, solubles dans l'acétone, l'acide acétique, peu solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'eau, le benzène, l'éther de pétrole, le chloroforme.

M.-nitro-p.-amidobenzoate d'éthyle $C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)CO^2C^2H^5$. — Par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le p.-bromo-m.-nitrobenzoate d'éthyle à 150°. Cristaux jaunes, soyeux, fusibles à 145°, solubles dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'acétone, l'éther, l'aniline, l'acide acétique, insolubles dans l'éther de pétrole.

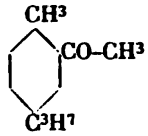
M-nitro-p.-anilidobenzoate d'éthyle

$$C^6H^2(AzH\text{-}C^6H^5)(AzO^2)CO^2C^2H^5.$$

— Par l'action de l'aniline à 130° sur le m.-nitro-p.-bromobenzoate d'éthyle. Cristaux bruns, fusibles à 123°, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone, le chloroforme et l'éther de pétrole.

AD. F.

Recherches sur les acétones mixtes grasses-aromatiques et sur leur oxydation par le permanganate de potassium; Ad. CLAUS [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **42**, p. 508-517]. — *P.-cymyl-méthylcétone*



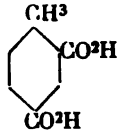
— Liquide incolore, bouillant à 249-250°.

L'*oxime* $C^{10}H^{13}$-C(AzOH)-CH^3 est une huile incristallisable.

La *phénylhydrazide* forme des cristaux incolores et brillants, fusibles à 134°.

Réduite par la poudre de zinc et la potasse alcoolique, la p.-cymyl-méthylcétone se convertit en *p.-cymyl-méthyl-carbinol* $C^{10}H^{13}$-CHOH-CH^3, huile incristallisable, bouillant au-dessus de 300°, que l'oxydation par l'acide chromique transforme de nouveau en p.-cymyl-méthylcétone.

Oxydée par le permanganate de potassium, la p.-cymyl-méthylcétone se transforme en acide méthyl-isophtalique,



fusible à 332°.

Le *sel de potassium* $C^9H^6O^4K^2 + 2H^2O$ cristallise en mamelons très solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le *sel de baryum* $C^9H^6O^4Ba + 2H^2O$ est également très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

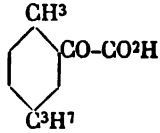
Le *sel d'argent* $C^9H^6O^4Ag^2 + H^2O$ cristallise dans l'eau bouillante en mamelons peu solubles.

Le *chlorure* est une huile brunâtre, incristallisable.

L'*amide* $C^9H^6O^2(AzH^2)^2$ cristallise en prismes peu solubles à froid dans l'eau, l'éther et l'alcool.

Oxydé par un excès de permanganate, l'acide méthylisophtalique se convertit en acide trimellique $C^6H^3(CO^2H)^3_{(1.2.4.)}$ fusible à 210°.

Acide p.-cymylglyoxylique



— C'est le produit obtenu en oxydant la p.-cymyl-méthylcétone par une quantité insuffisante de permanganate et à la température ordinaire; on peut aussi l'obtenir, en même temps que l'acide méthylisophtalique, en employant comme oxydant l'acide nitrique ($d = 1,1$) et en général à une température peu élevée. C'est une huile épaisse, jaunâtre, incristallisable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, etc. Il se décompose vers 220°.

Le *sel d'argent* $C^{12}H^{13}O^3Ag$ est un précipité floconneux blanc.

Le *sel de calcium* $(C^{12}H^{13}O^3)^2Ca + 2H^2O$ est une masse blanche, confusément cristalline, soluble dans l'eau. Il en est de même du *sel de baryum* $(C^{12}H^{13}O^3)^2Ba + H^2O$.

Acide p.-cymyl-glycolique $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)$-$CHOH$-CO^2H. — On l'obtient en réduisant le précédent par l'amalgame de sodium, en solution alcoolochlorhydrique et à une température peu élevée. Il cristallise en petites lamelles tétragonales, fusibles à 124°, presque insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

Le *sel de sodium* $C^{12}H^{15}O^3Na$ forme des croûtes cristallines, très solubles dans l'eau et hygroscopiques. Il en est de même du *sel de potassium* $C^{12}H^{15}O^3K$.

Le *sel de calcium* $(C^{12}H^{15}O^3)^2Ca + 2,5H^2O$ cristallise en petites lamelles blanches, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* $(C^{12}H^{15}O^3)^2Ba + 3H^2O$, également très soluble, forme des croûtes confusément cristallines.

Le *sel d'argent* $C^{12}H^{15}O^3Ag$ est très altérable à la lumière et se décompose par ébullition avec l'eau.

Le *sel de cuivre* $(C^{12}H^{15}O^3)^2Cu + 8H^2O$ se présente en petits cristaux verts, assez solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de plomb* forme de petits cristaux blancs, assez solubles dans l'eau froide.

Acide p.-cymylacétique (acide méthylpropylphénylacétique) $C^6H^3(CH^3)(C^3H^5)$-CH^2CO^2H. On l'obtient en petite quantité par la réduction de l'acide cymylglyoxylique au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, mais il est plus aisé de l'obtenir à l'état d'amide, en chauffant à 250-300°, en tubes scellés, un mélange d'acide cymylglyoxylique et de sulfure d'ammonium, d'après la méthode de Willgerodt.

Il cristallise en petites aiguilles, fusibles à 70°, très peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le chloroforme.

L'*amide* cristallise en lamelles chatoyantes, fusibles à 123°, su-

blimables sans altération, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de sodium* $C^{12}H^{15}O^2Na + 2H^2O$ cristallise en mamelons très solubles dans l'eau.

Le *sel de potassium* $C^{12}H^{15}O^2K + 1,5H^2O$ est en houppes incolores et brillantes, très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium* $(C^{12}H^{15}O^2)^2Ca + 4H^2O$ se présente en aiguilles incolores, brillantes, déliquescentes.

Le *sel de baryum* $(C^{12}H^{15}O^2)^2Ba + 6H^2O$ est une masse cristalline déliquescente.

Le *sel d'argent* $C^{12}H^{15}O^2Ag$ est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau froide, très altérable à la lumière. AD. F.

Sur le carbonyl-o.-amidophénol et le thiocarb-o-amidophénol; ST. de CHELMICKI [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2) t. **42**, p. 440-445]. — Le carbonyl-o.-amidophénol $C^6H^4<^{AzH}_{O}>CO$, chauffé à 200-210° avec de l'aniline, donne un produit cristallisé, qui, purifié par lavage à l'acide chlorhydrique faible bouillant et par cristallisation dans l'alcool, se présente en belles aiguilles blanches ayant pour formule $C^6H^4<^{AzH}_{O}>C=Az.C^6H^5$. Ce corps fond en se décomposant vers 230°; il est insoluble dans l'eau, les acides, les alcalis, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud, l'éther, le benzène, l'acide acétique cristallisable. L'acide chlorhydrique concentré le dédouble à 60° en acide carbonique, aniline et o.-amidophénol. L'iodure d'éthyle est sans action sur lui. Le chlorure de chaux en solution acétique le convertit en un dérivé dichloré $C^{13}H^8Cl^2Az^2O$, fusible à 276°.

Le carbonyl-o.-amidophénol, chauffé avec de l'acide nitrique concentré, se convertit en dérivé mononitré

$$C^6H^3(AzO^2)_{(4)}<^{AzH_{(1)}}_{O_{(2)}}>CO,$$

qui cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaunes, fusibles à 240-241°. Chauffé avec de la potasse, ce corps perd de l'ammoniaque et donne une solution d'un rouge pourpre foncé, qui se décolore par les acides en dégageant des gaz : l'éther extrait alors du liquide de la nitropyrocatéchine, en petites aiguilles jaunes, fusibles à 170°.

Le thiocarb-o.-amidophénol $C^6H^4<^{Az}_{O}>C(SH)$, peut être préparé par l'action de l'acide chlorhydrique à 130° sur l'allyl-o.-oxy-

phénylsulfo-urée $C^6H^4(OH)$-AzH-CS-AzH-C^3H^5, masse blanche, fusible à 99°, obtenue elle-même par l'action du phénylsénévol sur l'o.-amidophénol à la température ordinaire, à peine soluble dans l'eau froide et dans l'éther de pétrole, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique.

Traité en solution alcoolo-sodique par l'iode, le thiocarbamidophénol se convertit en un disulfure $\left[C^6H^4<^{Az}_{O}>C\text{-}S\text{-}\right]^2$, lamelles, fusibles à 110°, très solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'éther et le benzène, que les alcalis et les acides transforment de nouveau en thiocarbamidophénol.

Chauffé avec de l'iodure d'éthyle et de la potasse alcoolique, le thiocarbamidophénol donne un dérivé éthylique $C^6H^4<^{Az}_{O}>C\text{-}SC^2H^5$, masse cristalline incolore, distillant à 265-270°, donnant un chlorhydrate et un chloroplatinate instables, et se dédoublant par l'acide chlorhydrique à température élevée, en acide carbonique, éthylmercaptan et amido-phénol.

Chauffé avec de l'aniline, le thiocarbamidophénol fournit le dérivé $C^6H^4<^{Az}_{O}>C\text{-}AzH.C^6H^5$, décrit, en 1883, par M. Kalckhoff [*Bull.*, (2), t. **41**, p. 76], sous le nom d'anilidocarbamidophénol.

AD. F.

Sur quelques dérivés des séries du carbonyl-o.-amidophénol et du thiocarb-o.-amidophénol; P. SEIDEL [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2), t. **42**, p. 445-458]. — L'o.-éthylamidophénol, traité en solution éthérée par le sulfochlorure de carbone $CSCl^2$, fournit le *thiocarb-éthylamidophénol* $C^6H^4<^{Az(C^2H^5)}_{O}>CS$, qui cristallise, par dissolution dans l'acide acétique et précipitation par l'eau, en cristaux fusibles à 112°, bouillant sans altération au-dessus de 300°, insolubles dans l'eau et dans les alcalis, peu solubles à froid dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc. L'acide chlorhydrique décompose ce corps à 170° en acide carbonique, hydrogène sulfuré et éthylamidophénol.

Chauffé à 210° avec de l'aniline et de l'oxyde de plomb, le thiocarbéthylamidophénol perd son soufre et fournit un dérivé anilidé $C^6H^4<^{Az(C^2H^5)}_{O}>C{=}Az.C^6H^5$, huile soluble dans l'éther, difficilement volatile avec l'eau et donnant par le chlorure platinique un précipité brunâtre, confusément cristallin, de la formule $C^{14}H^{14}Az^2O.2HCl.PtCl^4$.

Le méthylamidophénol $C^6H^4(OH)(AzH.CH^3)$, s'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique à 170° le méthylamidophénéthol $C^6H^4(OC^2H^5)(AzH.CH^3)$, obtenu lui-même à l'état d'iodhydrate dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'o.-amidophénéthol. Il cristallise en lamelles incolores, instables, fusibles avec décomposition au-dessus de 80°. Traité par le chlorure de sulfocarbonyle, il donne le thiocarbonylméthylamidophénol $C^6H^4<\begin{matrix}Az(CH^3)\\ O\end{matrix}>CS$, en aiguilles incolores, fusibles à 128° et bouillant au-dessus de 300° : l'acide chlorhydrique à 170° décompose ce dérivé en acide carbonique, hydrogène sulfuré et méthyl-o.-amidophénol.

Dans la préparation du méthyl-o.-amidophénéthol mentionnée plus haut, on obtient accessoirement des lamelles nacrées, solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, et constituant l'iodométhylate de diméthylamidophénéthol $C^6H^4<\begin{matrix}Az(CH^3)^3I\\ OC^2H^5\end{matrix}$.

Le thiocarbamidophénol réagit à une température plus élevée sur le pentachlorure de phosphore, en donnant du sulfochlorure de phosphore $PSCl^3$, bouillant à 125-128°, et le composé chloré $C^6H^4<\begin{matrix}Az\\ O\end{matrix}>CCl$; ce dernier bout à 201-202° et se prend dans un mélange réfrigérant en une masse incolore, fusible à + 7°. Il forme avec les acides chlorhydrique et nitrique concentrés des sels cristallisés, qui se dissocient par l'eau. L'eau chaude le décompose lui-même suivant l'équation

$$C^6H^4<\begin{matrix}Az\\ O\end{matrix}>CCl + H^2O = HCl + C^6H^4<\begin{matrix}AzH\\ O\end{matrix}>CO.$$

Les alcools lui font subir une décomposition analogue. Le phénol fournit l'éther phénylique du carbonylamidophénol $C^6H^3<\begin{matrix}Az\\ O\end{matrix}>C(OC^6H^5)$, fusible à 56 et bouillant à 310° et un produit fusible à 190° dont la formule n'a pas été établie. L'aniline fournit le dérivé $C^6H^4<\begin{matrix}Az\\ O\end{matrix}>C.AzH.C^6H^5$, décrit par M. Kalkhoff [*Bull.*, (2), t. 41, p. 76].

Le carbonylméthylamidophénol et le carbonyléthylamidophénol, traités de même par le perchlorure de phosphore, fournissent le même chlorure que le carbamidophénol lui-même; on obtient en même temps les chlorures de méthyle ou d'éthyle. AD. F.

Sur les bromobenzonitriles ; M. SCHÖPFF (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3435). — *O.-bromobenzonitrile* $C^6H^3Br_{(1)}.CAz_{(2)}$. — On l'obtient en distillant un mélange intime d'acide o.-bromobenzoïque et de sulfocyanate de plomb. Purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau, il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 51°, très solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante; il bout à 251-253° sous une pression de 754 millimètres et possède une odeur qui rappelle celle du benzonitrile et de l'aldéhyde benzylique.

Chlorure d'o-bromobenzoyle $C^6H^4Br.COCl$. — Préparé au moyen du perchlorure de phosphore et de l'acide o.-bromobenzoïque, il bout à 241-243° sous 757 millimètres; c'est un liquide incolore qui se prend peu à peu en une masse cristalline; son odeur est analogue à celle du chlorure de benzoyle, mais moins pénétrante.

O.-bromobenzamide $C^6H^4Br.CO.AzH^2$. — Obtenue par l'action du carbonate d'ammonium sur le chlorure précédent au bain-marie, elle cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 156°, sublimables sans altération.

M.-bromobenzonitrile $C^6H^4Br_{(1)}$-$CAz_{(3)}$. — Même préparation que pour le dérivé ortho. Aiguilles fusibles à 38° et distillant à 225°.

P.-bromobenzonitrile $C^6H^4Br_{(1)}$-$CAz_{(4)}$. — Même préparation que pour les deux isomères. Fines aiguilles blanches, fusibles à 113°, volatiles avec l'eau, et bouillant à 235-237°.

O.-bromo-m.-nitrobenzonitrile $C^6H^3Br_{(2)}(AzO^2{}_{(5)}CAz_{(1)}$. — Aiguilles fusibles à 117°, sublimables sans altération, obtenues par la nitration de l'o.-bromobenzonitrile.

P.-bromo-m.-nitrobenzonitrile $C^6H^3Br_{(4)}(AzO^2)_{(3)}CAz_{(1)}$. — Aiguilles blanches, fusibles à 120°, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'acétone, moins solubles dans le chloroforme et dans le benzène, presque insolubles dans la ligroïne; on l'obtient en nitrant le p.-bromobenzonitrile.

La *p.-bromo-m.-nitrobenzamide* $C^6H^3Br(AzO^2)CO.AzH^2$ forme des aiguilles incolores, fusibles à 156°. AD. F.

Action des bases aromatiques sur le bleu de Meldola ; R. HIRSCH et **F. KALCKHOFF** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2992). — Les auteurs ont trouvé que les bases aromatiques réagissent facilement sur le bleu de Meldola, obtenu par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur le β-naphtol et qui a pour formule

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}Az\\O\end{matrix}\right\rangle C^6H^3Az(CH^3)^2.$$

Il se forme ainsi des matières colorantes bleues à nuance verte. On opère de la manière suivante :

On fait bouillir une dissolution de 1 partie de bleu de Meldola dans 10 parties d'alcool avec 1 partie d'aniline. Au bout d'une demi-heure, la réaction est achevée ; on rend le liquide alcalin par addition de soude caustique et on fait cristalliser le corps obtenu dans le toluène.

Le produit dérivé de l'aniline forme des aiguilles brunes, fusibles à 256° et solubles dans l'acide sulfurique concentré, en donnant une liqueur d'un brun-violet. Par addition d'eau, la dissolution devient orange, puis il se forme un précipité d'un violet bleu.

Le produit obtenu avec la p.-toluidine cristallise en lamelles brunes, brillantes, fusibles à 250° ; sa dissolution sulfurique additionnée d'eau devient d'abord gris-vert, puis orange, puis le sulfate se précipite en flocons d'un violet-bleu.

Le produit dérivé de l'α-naphtylamine fond à 260° ; sa solution dans l'acide sulfurique concentré est d'un brun-jaune ; par addition d'eau elle vire au vert-bleuâtre et donne ensuite un précipité violet. G. DE B.

Dérivés de la furoïne et du furile ; S. MACNAIR (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **258**, p. 220-230). — M. Em. Fischer a fait ressortir les analogies qu'offrent la furoïne et le furile avec la benzoïne et le benzile (*Bull.*, t. **35**, p. 692). Les oximes du benzile présentant, d'après M. V. Meyer, des cas d'isoméries, l'auteur a voulu étudier aussi les oximes du furile ; il y a joint l'étude des dérivés de la furoïne.

Furoïne-phénylhydrazone $\begin{array}{l} C^4H^3O.C{=}AzH.C^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C^4H^3O.CH.OH \end{array}$. — On chauffe la furoïne avec deux fois son poids d'alcool et un léger excès de phénylhydrazine, additionnée de quelques gouttes d'acide acétique. On verse ensuite le mélange dans de l'acide acétique qui précipite l'hydrazone. Purifiée par cristallisation dans un mélange de benzine et de ligroïne, elle se présente en aiguilles mamelonnées, fusibles à 79-81° et se décomposant à 190°. Elle attire, surtout en solution, l'oxygène de l'air et se résinifie.

Furoïnoxime $\begin{array}{l} C^4H^3O.CH.OH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C^4H^3O.C{=}AzOH \end{array}$. — On dissout la furoïne dans 10 parties d'alcool et on y ajoute un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis de la soude ; après avoir chauffé au bain-marie,

on étend d'eau et on épuise la solution par l'éther, puis on fait cristalliser l'extrait éthéré dans l'alcool. La furoïnoxime cristallise en petits prismes incolores, fusibles à 160-161°, peu solubles à froid dans la benzine et dans l'alcool. Elle donne une combinaison sodique cristallisée en faisceaux d'aiguilles.

Désoxyfuroïne $C^4H^3O.CO-CH^2.C^4H^3O$. — On réduit la furoïne en solution alcoolique par le zinc et HCl alcoolique, jusqu'à ce que la soude n'y accuse plus la présence de furoïne par une coloration verte ; on étend ensuite d'eau, on épuise la solution par l'éther et on distille l'extrait éthéré dans un courant de vapeur d'eau. La désoxyfuroïne est une huile se concrétant dans un mélange réfrigérant ; elle distille à 159-160° sous 27 millimètres de pression. Elle donne une *oxime* cristallisable dans l'eau en aiguilles blanches fusibles à 94-96°.

Furile-phénylhydrazone $\begin{matrix} C^4H^3O.C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \\ | \\ C^4H^3O.CO \end{matrix}$. — Elle cristallise dans la ligroïne bouillante en longues aiguilles orangées, fusibles à 82-83°, solubles à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Furile-phénylosazone $\begin{matrix} C^4H^3O.C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \\ | \\ C^4H^3O.C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \end{matrix}$. — S'obtient par l'action de 2 molécules de phénylhydrazine sur le furile. Il cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles jaune pâle, fusibles à 184°.

Furile-monoxime $\begin{matrix} C^4H^3O.C{=}AzOH \\ | \\ C^4H^3O.CO \end{matrix}$. — Il en existe deux modifications. Le furile se dissout après quelques jours à froid dans 15 parties d'alcool tenant en dissolution 1 partie de chlorhydrate d'hydroxylamine. La solution produite est étendue d'eau, privée de l'alcool par ébullition et abandonnée à elle-même. L'*oxime* α se dépose en aiguilles fusibles à 106°, décomposables à 200°, peu solubles dans l'eau et dans la ligroïne. Les eaux-mères fournissent l'*oxime* β, qui se forme surtout lorsqu'on dissout le furile à chaud, et qui cristallise en prismes fusibles à 97-98°.

Furile-dioxime $(C^4H^3O.C{=}AzOH)^2$. — Les deux modifications α et β se forment dans les mêmes conditions que les monoximes, mais en employant deux fois plus d'hydroxylamine. La modification α cristallise en courtes aiguilles blanches renfermant 1 molécule H^2O, qu'elles perdent vers 100°, après avoir éprouvé la fusion aqueuse. Le composé desséché fond à 166-168°, puis se décompose. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu dans l'eau et dans la benzine. Chauffée à 150-160° avec 4 grammes d'alcool

absolu, la modification α se transforme en β, qu'on purifie après évaporation par cristallisation dans l'éther additionné de ligroïne : cristaux assez peu solubles dans l'éther, fusibles à 188-190°.

ED. W.

Synthèse de l'acide β-indolcarbonique ; C. ZATTI et A. FERRATINI (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2296). — Tandis que le pyrrol, traité par l'anhydride acétique ou l'acide carbonique en présence de potassium, fournit un dérivé α substitué, dans les mêmes conditions l'indol donne du β-acétylindol ou de l'acide β-indolcarbonique identique, à celui qu'on obtient par oxydation du scatol, et c'est même là le meilleur procédé de préparation de ce composé. On fait passer un courant d'acide carbonique à travers l'indol chauffé vers 250-300° et renfermant le cinquième de son poids de sodium. Après refroidissement, on détruit l'excès de sodium par l'alcool, et après avoir chassé celui-ci, on distille dans un courant de vapeur pour éliminer l'indol inattaqué. Il reste alors le sel de sodium de l'acide β-indolcarbonique que l'on purifie, ainsi que l'a montré Ciamician, en dissolvant l'acide dans l'éther acétique et précipitant par la ligroïne. L'acide ainsi obtenu fond à 218°.

Il se forme en même temps une très faible quantité d'acide α-indolcarbonique facile à enlever par la benzine, dans laquelle son isomère est presque insoluble.

L'éther méthylique de l'acide β-indolcarbonique cristallise en aiguilles blanches fusibles à 147°. Chauffé avec de l'anhydride acétique, cet acide ne donne pas d'anhydride analogue au pyrocolle, mais seulement un anhydride mixte cristallisé, de formule $C^8H^6AzCO.O.COCH^3$, qui d'ailleurs n'a pu être isolé à l'état de pureté.

Enfin l'indol, chauffé avec du carbonate d'ammoniaque, n'est pas attaqué, tandis que, dans ces conditions, le pyrrol fournit de l'acide α-pyrrolcarbonique.

O. S. P.

Sur le nitroso-indol ; C. ZATTI et A. FERRATINI (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2299). — En ajoutant du nitrite de sodium à une solution acétique d'indol refroidie à 0°, on obtient une liqueur rougeâtre, qui précipitée par l'eau, fournit un produit solide floconneux. Celui-ci filtré, séché et épuisé à l'éther acétique, se dissout partiellement en laissant un résidu pulvérulent jaunâtre, que l'on purifie en le dissolvant dans l'acétone et précipitant par la ligroïne, après l'avoir traité par le noir animal. On a ainsi un corps jaune cristallisé, qui fond à 172-173° en se décomposant.

La plupart des réactifs et même des dissolvants neutres la décomposent facilement. Ce produit, de formule $C^8H^6Az^2O$, semble être un véritable nitroso-indol. Il possède les propriétés des nitrosamines, donne la réaction de Liebermann et, réduit par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, reproduit l'indol. Cependant, par suite de son point de fusion élevé, les auteurs le considèrent comme un polymère et se proposent de l'étudier à ce point de vue.

O. S. P.

Sur la méthylation de l'indol; C. ZATTI et **A. FERRATINI** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2302). — Par l'action de l'iodure de méthyle sur l'indol, Ciamician et Zatti ont obtenu une base identique à celle que E. Fischer et A. Steche avaient préparée de même en partant de l'α-méthylindol, et considérée comme la diméthyldihydroquinoléine. Cette base est en réalité une triméthyldihydroquinoléine et l'erreur commise d'abord provient de ce que ces deux bases possèdent à très peu près la même composition, tandis que celle de leurs iodhydrates diffère notablement.

Lorsque l'on chauffe la triméthyldihydroquinoléine elle-même avec de l'iodure de méthyle, on obtient toujours l'iodhydrate correspondant, mais il se fait, en outre, un iodhydrate de pentaméthyldihydroquinoléine, d'après l'équation :

$$2C^{12}H^{15}Az + 2CH^3I = C^{12}H^{13}Az(CH^3)^2HI + C^{12}H^{15}AzHI.$$

Les deux sels peuvent être facilement séparés par l'action de l'alcool aqueux, qui dissout le second beaucoup plus que le premier. L'iodhydrate de pentaméthyldihydroquinoléine est un sel cristallin rougeâtre, fusible à 169°, facilement soluble dans l'eau et l'alcool, très peu dans l'éther et l'éther acétique. O. S. P.

Quelques remarques sur la quinine, la cinchonidine et leurs isomères; O. HESSE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **258**, p. 133-144). — La quinine, précipitée, puis déshydratée par dessiccation, fond à 171°,8; quant à la quinine *anhydre* cristallisée, obtenue directement (1), elle fond à 174°,7. L'auteur nomme

(1) Cet anhydride décrit par M. Hesse en 1875 (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **176**, p. 207), s'obtient en abandonnant pendant huit jours à 30° une solution d'hydrate de quinine pur dans l'alcool aqueux; il se sépare peu à peu en longues aiguilles soyeuses, il est peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne de nouveau dans le même état. M. Hesse avait indiqué pour son point de fusion non corrigé 177°.

homoquinine cette variété cristallisée à point de fusion plus élevé (le terme *isoquinine* nous paraîtrait plus propre).

La cinchonidine fond à 202°,4; l'homocinchonidine à 207°,6. Ces deux bases isomères (voir *Bull.*, t. **30**, p. 418) peuvent être converties l'une dans l'autre. Par dissolution de l'homocinchonidine dans l'acide sulfurique, on obtient le tétrasulfate de cinchonidine. Inversement, si l'on chauffe pendant six à huit heures à 140° une solution de 1 gramme de cinchonidine dans 8 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 0/0, on n'obtient pas de cristallisation par le refroidissement, et la solution renferme de l'homocinchonidine; mais, après plusieurs jours, la cristallisation commence, et c'est du sulfate de cinchonidine régénérée qui se dépose. La β-cinchonidine signalée autrefois par l'auteur (*Bull.*, t. **30**, p. 420) n'est autre que de l'homocinchonidine. ED. W.

Sur les huiles éthérées contenues dans l'asa fetida; F. W. SEMMLER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3530). — On trouve dans l'huile extraite de l'asa fetida une substance naturelle renfermant à la fois du soufre et de l'azote. C'est dans le but d'étudier une telle substance qu'a été entrepris ce travail.

L'huile d'asa fetida a été soumise à un fractionnement dans le vide, et on l'a partagée en quatre parties bouillant sous une pression de 9 millimètres, la première à 65°, la deuxième à 80-85°, la troisième à 120-130°, la quatrième à 133-145°.

La première partie renferme 6 à 8 0/0 d'un terpène dont le poids spécifique = 0,8602 à 19°. Ce carbure possède une odeur très agréable.

La quatrième portion renferme un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$. On l'extrait en abandonnant dans le vide le liquide bouillant à 133-145° sur du sodium jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucun dégagement gazeux, puis distillant à nouveau et recueillant l'huile passant à 123° sous 9 millimètres.

Ce corps est doué d'une agréable odeur de lavande; il bout à 256° environ sous la pression normale.

La densité de sa vapeur a été trouvée = 6,8; la théorie demande 6,75 pour $C^{15}H^{24}$.

On a fait de plus et analysé le chlorhydrate $C^{15}H^{24}.2HCl$.

Les deuxième et troisième portions n'ont pas encore été étudiées; ce sont elles qui renferment les composés sulfurés et sulfo-azotés. P. C.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'analyse des acides hypophosphoreux, phosphoreux et hypophosphorique; L. AMAT (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 676). — On admettait jusqu'à présent que le chlorure mercurique que Rose avait indiqué pour l'analyse des acides hypophosphoreux, ne pouvait servir à doser l'acide hypophosphorique.

Or, cet acide peut être dosé au moyen du chlorure de mercure. Enfin le permanganate de potassium peut servir à l'analyse volumétrique des acides phosphoreux et hypophosphoreux.

Bichlorure de mercure. — On traite 1 gramme environ d'hypophosphate par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, et on évapore presque à sec; l'acide hypophosphorique est ainsi dédoublé. On dissout la masse dans un peu d'eau et on ajoute une dissolution de sublimé. On laisse digérer à 80° pendant vingt-quatre heures; on filtre, on sèche et on pèse le chlorure mercureux formé. 471 parties de chlorure mercureux correspondent à 16 parties d'oxygène. La méthode est donc sensible.

Permanganate de potassium. — L'oxydation des acides phosphoreux ou hypophosphoreux est d'autant plus rapide que la dissolution est plus concentrée, la liqueur plus acide, et la température plus élevée.

La liqueur permanganique employée équivalait à une liqueur réductrice renfermant 63 grammes d'acide oxalique par litre.

On prend un poids de sel capable de réduire environ 20 centimètres cubes de caméléon. On le dissout dans 20 centimètres cubes d'eau et on ajoute 3 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On refroidit et on ajoute 35 centimètres cubes de permanganate; on fait digérer à l'étuve à 50°. Au bout d'une demi-heure on ajoute 20 centimètres cubes d'acide oxalique, qui réduit le permanganate en excès et dissout le précipité brun qui s'était formé. On évalue l'acide oxalique en excès en versant goutte à goutte du permanganate de potassium jusqu'à teinte rose, persistante.

P. A.

Dosage volumétrique du tellure (I); **B. BRAUNER** (*Chem. soc.*, t. **59**, p. 58). — *Première méthode.* — Le principe de cette méthode consiste en ce que l'acide tellureux en solution

chlorhydrique est réduit à l'état de tellure par le chlorure stanneux :

$$TeO^3H^2 + 2SnCl^2 + 4HCl = Te + 2SnCl^4 + 3H^2O$$

ou encore

$$TeCl^4 + 2SnCl^2 = Te + 2SnCl^4.$$

On versera un excès de chlorure stanneux, et on dosera la quantité de celui-ci restant dans la liqueur, au moyen d'une solution titrée d'iode, après séparation du tellure précipité :

$$SnCl^2 + 2HCl + I^2 = SnCl^4 + 2HI.$$

On emploie une solution stanneuse provenant de l'attaque de 80 grammes d'étain en grenailles dans 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique bouillant; on ajoute 450 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on étend d'eau de façon à former 1 litre. On conserve cette liqueur à l'abri de l'air; elle sera ultérieurement étendue d'eau suivant la quantité de tellure à doser. D'autre part on dissout 7 grammes d'iode et 10 grammes d'iodure de potassium dans 1 litre d'eau.

Pour opérer, on met la solution chlorhydrique d'acide tellureux à essayer dans un flacon jaugé de 100 centimètres cubes, on chauffe et on ajoute goutte à goutte le chlorure stanneux; il se fait un trouble dû au dépôt de tellure extrêmement divisé, mais celui-ci s'agrège bientôt en flocons, en sorte qu'après ébullition le liquide surnageant le dépôt s'éclaircit parfaitement. Lorsque le chlorure d'étain ne précipite plus de tellure, on ajoute de l'eau bouillie jusqu'au trait marqué, puis un peu de bicarbonate de sodium, afin de dégager de l'anhydride carbonique et de déplacer l'air renfermé dans le col du ballon; on bouche et on refroidit rapidement. Pendant ce temps, on titre le chlorure stanneux avec la solution d'iode à la manière ordinaire. Le vase jaugé contenant le tellure s'étant refroidi, on ajoute encore un peu d'eau jusqu'au trait pour combler le vide causé par la contraction du liquide, on décante ou on filtre rapidement, puis on prélève une portion mesurée de celui-ci et on titre par l'iode.

L'auteur relate ensuite des expériences qui montrent que la méthode fournit des résultats satisfaisants. Il fait une application à l'analyse du sulfate tellureux basique, $2TeO^2.SO^3$.

Deuxième méthode.— M. Kessler a fait voir (*Pogg. Ann.*, t. 95, p. 204, et t. 118, p. 117) que l'acide chromique oxyde les acides arsénieux et antimonieux à l'état d'acides arsénique ou antimo-

nique. Il en est de même en ce qui concerne l'acide tellureux, qui se convertit en acide tellurique. Ainsi :

$$3TeO^3H^2 + Cr^2O^7K^2 + 8HCl = 3TeO^4H^2 + 2KCl + Cr^2Cl^6 + 4H^2O,$$

ou encore

$$3TeO^2 + Cr^2O^7K^2 + 4SO^4H^2 = 3TeO^3 + SO^4K^2.(SO^4)^3Cr^2 + 4H^2O.$$

Il convient d'étendre d'eau la solution chlorhydrique d'acide tellureux, puis d'ajouter un excès de solution titrée de bichromate potassique; lorsque la réaction est terminée, on dose le bichromate restant en versant goutte à goutte une solution titrée de sulfate ammoniaco-ferreux, jusqu'à ce qu'une goutte prélevée sur la liqueur précipite en bleu par le ferricyanure.

Les expériences dont l'auteur donne le détail montrent que l'oxydation de l'acide tellureux n'est pas instantanée. Elle est aux premiers instants très rapide, puis se ralentit de plus en plus; la courbe exprimant le poids d'acide tellureux oxydé en fonction du temps est sensiblement une branche d'hyperbole concave vers l'axe des x, et ayant pour asymptotes l'axe des y et une parallèle à l'axe des x. Le sommet de la courbe correspond environ à 20 minutes; ce n'est qu'au bout d'une heure, qu'on peut considérer l'oxydation comme terminée.

De plus, et cela surtout lorsque la température ambiante s'élève un peu, on remarque que l'asymptote horizontale, au lieu d'être rigoureusement parallèle à l'axe des x, fait un petit angle avec celui-ci. Ce fait tient à une réaction secondaire, savoir que l'acide tellurique dégage du chlore au contact de l'acide chlorhydrique en se trouvant ramené à l'état d'acide tellureux. C'est ce qui fait que la quantité de bichromate réduit ne tend pas vers une limite, pour $x = \infty$. De plus, l'indice du sel ferreux (ferricyanure) n'est pas d'une sensibilité illimitée. C'est pourquoi l'auteur préfère la première méthode de dosage de l'acide tellureux. L. B.

Nouvelle méthode pour attaquer les silicates; P. JANNASCH (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 273). — On sait que la plupart des silicates naturels, inattaquables par l'acide chlorhydrique sous la pression ordinaire, sont complètement attaqués avec dépôt de silice, lorsqu'on les chauffe en tube scellé avec cet acide à une température suffisamment élevée au-dessus de 100°. Cette propriété permettrait de faire très simplement l'analyse complète des silicates, si l'on parvenait à éviter l'attaque du tube de verre scellé où se fait la réaction. On pourrait, il est vrai, opérer dans un petit

autoclave doublé de platine, mais ces appareils sont très coûteux et d'un entretien difficile. Il y a cependant une solution très satisfaisante du problème : elle consiste à opérer l'attaque dans un simple tube de platine assez mince et fermé à un bout, ce tube étant glissé dans un tube de verre qu'on scelle à la manière ordinaire et qu'on maintient tout le temps vertical. On doit encore tenir compte de ce que, à température un peu élevée, en présence de l'air, l'acide chlorhydrique attaque le platine. Voici comment procède l'auteur.

Le vase de platine a la forme d'un tube à essai, long de 15 centimètres environ, sur 15 millimètres de diamètre intérieur ; sa contenance est de 26 centimètres cubes ; l'appareil est bouché à frottement dur par un couvercle de platine, qui se rabat à l'extérieur du tube, sur une longueur de 16 millimètres. Au centre de ce bouchon, est soudé un petit tube en platine ouvert aux deux bouts, ayant 32 millimètres de long sur 5 millimètres de diamètre intérieur, et sur le côté de cet ajutage, on a soudé un petit anneau de platine pour la manœuvre de l'appareil. Pour faire une analyse, on porphyrise le silicate au mortier d'agate pendant une demi-heure; on pèse une certaine quantité de substance et on l'introduit dans le tube de platine ; puis on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 4 volumes de HCl pour 1 volume d'eau, bien exempt de chlore libre. Au moyen d'un crochet en gros fil de platine, on mélange la poudre avec l'acide, puis à l'aide d'une petite pipette, on verse sur l'agitateur 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour faire retomber dans le tube la poudre qui peut y adhérer. On ajuste le bouchon et avec le crochet de fil de platine passé dans l'anneau, on descend l'appareil au fond d'un tube en verre de Bohême ayant 22 millimètres environ de diamètre intérieur et 2 millimètres au moins d'épaisseur de parois ; il est bon d'introduire quelques gouttes d'acide chlorhydrique entre le tube de platine et celui de verre (cet acide doit monter jusqu'à mi-hauteur du tube de platine et ne doit pas grimper par capillarité jusqu'au bouchon) ; cette pratique a pour effet de diminuer les chances d'explosion des tubes. Ceci fait, on étire soigneusement l'extrémité du tube de verre de manière à laisser un étranglement étroit, mais non capillaire. Par cet orifice et celui du bouchon de platine, au moyen d'un tube effilé, on injecte un courant d'anhydride carbonique de manière que tout l'appareil soit bien purgé d'air. On ferme alors avec soin le tube de verre, on le chauffe verticalement à 190-210° pendant 10 à 12 heures au moins, en procédant à la manière ordinaire. Lorsque le chauffage est terminé

et l'appareil refroidi, on ouvre le tube (il n'y a pas de pression), on retire l'appareil de platine ; après l'avoir lavé et essuyé extérieurement, on le débouche, et on vide le contenu dans une capsule de platine, en s'aidant d'une barbe de plume ou d'un agitateur terminé par un bout de caoutchouc. Le contenu du tube et les eaux de lavage sont évaporés au bain-marie dans la capsule (il est bon d'agiter la masse vers la fin). On reprend par l'acide chlorhydrique étendu, on recueille sur un double filtre la silice très divisée qui reste insoluble, et on lave à l'acide chlorhydrique très étendu et chaud. On serait donc alors ramené, toutes les bases du silicate se trouvant dans la liqueur, à une analyse ordinaire. Cependant, malgré toutes les précautions prises, un peu de platine (environ 0,5 0/0 de la masse totale des bases) est entré en dissolution ; on précipite donc par l'acide sulfhydrique la liqueur filtrée, on chauffe celle-ci au bain-marie, et lorsque le précipité de sulfure de platine s'est rassemblé au fond du vase, on filtre et on lave le filtre à l'eau chaude. La liqueur filtrée est peroxydée par l'eau oxygénée et, de celle-ci, on précipite successivement à la manière ordinaire, l'alumine, puis la chaux. Après séparation de cette dernière base, on évapore la liqueur, on chasse par calcination les sels ammoniacaux, on précipite ensuite la magnésie par l'oxyde mercurique, et enfin on dose la potasse à l'état de chloroplatinate.

L'auteur donne à l'appui de sa méthode des analyses du feldspath labrador de l'île Saint-Paul. L. B.

Nouvel appareil à potasse pour les analyses organiques élémentaires ; A. DELISLE (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 271). — Le tube de Liebig est remplacé par un petit flacon en verre soufflé de forme cylindrique ; les gaz y pénètrent par un tube soudé avec le flacon ; une boule est soufflée dans ce tube avant l'entrée dans le flacon ; le tube plonge jusqu'au fond et porte deux disques de verre soufflé légèrement coniques qui vont presque toucher la paroi du flacon. Ces disques ont pour effet de diviser le flacon en trois chambres et de remplir l'office des boules des tubes de Liebig. Le flacon doit être à moitié plein environ de lessive de potasse. A leur sortie, les gaz traversent un petit tube en U renversé qui s'adapte au flacon par un joint à l'émeri, ce tube est garni de chlorure de calcium, chaux sodée ou potasse solide. Le poids total de l'appareil chargé s'élève à 65 grammes à peu près. Voir la figure dans le mémoire original. L. B.

Sur l'analyse élémentaire par voie électrothermique ; J. OSER (*Mon. f. Chem.*, t. **11**, p. 486-500). — L'auteur effectue les combustions en tube ouvert dans un courant d'oxygène : la substance est placée dans une nacelle que l'on chauffe à l'aide d'une spirale de platine qui l'entoure et que l'on peut porter à l'incandescence à l'aide d'un courant électrique fourni par un accumulateur. Nous ne pouvons que renvoyer au mémoire original pour les détails fort intéressants du dispositif employé, qui ne sont intelligibles qu'avec le secours d'une figure.

L'auteur donne en terminant les résultats d'une série de combustions, qui sont sensiblement les mêmes que ceux que l'on obtient par les méthodes ordinaires. AD. F.

Sur le dosage du carbone total dans les terres arables ; J. A. MULLER (*Ann. chim. phys.*, 6e série, t. **22**, p, 141). — On mélange intimement 1 gramme de terre sèche avec quatre fois son poids d'un mélange en poudre de 85-88 0/0 de bichromate de potassium et de 15-12 0/0 de chromate de plomb. Ce mélange est introduit dans deux nacelles à section demi-circulaire en platine, de 70 millimètres de long sur 12 millimètres de large ; les nacelles sont placées dans une rigole en feuille de cuivre oxydé, puis le tout est glissé dans un tube à combustion de 84 centimètres de long sur 15 millimètres de diamètre intérieur. Ce tube renferme, à la suite du système des nacelles, les objets suivants : un tampon de rognures de platine, une colonne d'oxyde de cuivre en grains, longue de 40 centimètres ; un tampon d'amiante lavée et calcinée ; une colonne de lames d'argent roulées en spirale, enfin un tampon d'amiante.

Les produits de la combustion entraînés par un lent courant d'air, traversent ensuite un tube à ponce sulfurique, puis un appareil à potasse.

L'oxyde de cuivre et l'argent étant portés au rouge, on chauffe très progressivement les nacelles, en allant finalement jusqu'au rouge. L'opération dure de quarante à soixante-cinq minutes, suivant la proportion de carbonates contenus dans la terre. L'azote qui peut s'y rencontrer n'exerce aucune influence sur le dosage.

L. B.

Recherches sur le beurre et la margarine ; C. VIOLETTE (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 345 et 348). — On saponifie environ 50 grammes de beurre sec par la potasse aqueuse ; on

distille les acides gras provenant de cette saponification, dans un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'on ait au moins 10 litres de liquide de condensation ; dans ces conditions, il ne reste dans le ballon distillatoire que des quantités négligeables d'acides volatils solubles. Par la phtaléine du phénol, on peut titrer alcalimétriquement les quantités d'acides volatils et solubles passés à la distillation. Les acides volatils concrets sont pesés, ainsi que les acides fixes.

Dans les beurres ordinaires, la moyenne des acides volatils est de 7,60, avec minimum de 7 ; celle des acides fixes est de 84. Dans la margarine, les acides volatils n'atteignent pas 1 0/0 ; les acides fixes atteignent, au contraire, 94 et plus. Il en résulte que si on ajoutait 20 0/0 de margarine à du beurre ordinaire, pour avoir le minimum 7 d'acides volatils, on aurait encore un poids d'acides fixes supérieur à celui du beurre de choix. Tout au plus pourrait-on ajouter 10 0/0 de margarine sans que l'analyse le révélât.

(Un tableau très complet accompagne le mémoire original).

Au point de vue de l'analyse optique, les beurres et la margarine présentent de grandes différences d'indices de réfraction à l'oléoréfractomètre ; mais il est nécessaire de fixer, par une série d'observations sur différents beurres, la déviation minima au-dessous de laquelle un beurre pourra être considéré comme margariné. P. A.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Sur les ferments ; G. TAMMANN (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **8**, p. 25). — L'auteur a étudié l'action de l'émulsine sur l'amygdaline et l'urée, de l'invertine sur le sucre. Il a observé que : 1° les réactions dues aux ferments sont limitées, mais ne se terminent pas par un état d'équilibre ; les phénomènes n'ont lieu que dans un sens ; 2° l'état final dépend notablement de la température et des concentrations ; 3° si, dans un mélange neuf, on met des produits de la décomposition, on diminue la quantité de matière attaquée ; 4° la vitesse de la réaction diminue rapidement sans pouvoir être représentée par une fonction logarithmique. L'action des ferments figurés est, au contraire, complète. Si elle est due à des ferments non figurés contenus dans les organismes, l'auteur

pense que ces derniers régénèrent les ferments sans en créer de nouveaux.

Ferments capables de saponifier les corps gras dans le règne végétal; W. SIGMUND (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 272-277). — Les graines de colza, de ricin, de pavot, de chanvre, de lin, de courge, de maïs, paraissent renfermer des ferments susceptibles de saponifier les corps gras. En épuisant ces graines par la glycérine et précipitant par l'alcool, on obtient une substance dont la solution aqueuse, émulsionnée avec une huile neutre, y détermine au bout de vingt-quatre heures la formation d'acides libres, en quantités comparables à celles qui se produisaient pendant le même temps sous l'influence d'une infusion aqueuse de pancréas. AD. F.

Sur le ferment soluble de l'urée; P. MIQUEL (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 397). — Musculus avait démontré la présence du ferment soluble de l'urée dans les urines ammoniacales émises par les malades atteints de catarrhe vésical, mais on n'avait pu le préparer.

La préparation de ce corps est facile : on ensemence l'un des ferments actifs de l'urée dans du bouillon de peptone, additionné de 2 à 3 grammes de carbonate d'ammonium par litre, et stérilisé à froid par filtration sur porcelaine. Au bout de quelques jours, le liquide se trouble et se charge de diastase. On arrive ainsi à obtenir, par litre, une quantité de ferment soluble capable de transformer en carbonate d'ammonium 60 à 80 grammes d'urée en une heure.

La température la plus favorable à l'action de cette diastase est entre 50 et 55°, mais à 50°, au contact de l'air, le ferment soluble s'altère.

Un grand nombre de micro-organismes sécrètent cette diastase.

P. A.

Sur une nouvelle méthode de dosage de l'urée; P. MIQUEL (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 501). — Le ferment soluble décrit dans un mémoire précédent, offrant la particularité de ne former de carbonate d'ammonium qu'avec l'urée, à l'exclusion de l'acide urique, de l'albumine, etc., il en résulte un mode de dosage de l'urée très précis. A cet effet, on mélange le bouillon diastasifère

et le liquide renfermant l'urée, après avoir pris le titre alcalimétrique. Le mélange est maintenu deux heures à 50° dans un vase à peu près plein et bien bouché à l'émeri. Un second essai alcalimétrique fait connaître la quantité de carbonate d'ammonium produit.

Quand le liquide à doser en urée est de l'urine ou un liquide organique, il est bon, si on veut éviter les causes d'erreur qui peuvent résulter de l'absorption de l'ammoniaque par les sels acides ou de la formation de sels ammoniacaux doubles, de traiter à chaud le liquide renfermant l'urée par un léger excès de carbonate d'ammonium; on filtre après refroidissement et on ajoute le liquide diastasifère. A. P.

Contribution à l'étude des ptomaïnes; ŒCHSNER DE CONINCK (*C. R.*, t. **110**, p. 1339). — La ptomaïne $C^{10}H^{15}Az$ [*Bull.* (2), t. **50**, p. 440] est un liquide légèrement jaunâtre, visqueux, d'une odeur de genêt fleuri, un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool absolu, l'acétone, la ligroïne. $D_0 = 1,18$. Elle bout à 230° avec légère décomposition.

Elle s'oxyde très rapidement au contact de l'air, brunissant et se résinifiant. Elle n'attire pas l'acide carbonique de l'air.

Le *chlorhydrate* $C^{10}H^{15}AzHCl$ est très altérable.

Le *chloroplatinate* $(C^{10}H^{15}AzHCl)^2PtCl^4$ est une poudre rouge foncé, soluble dans l'eau à chaud, décomposable par l'eau bouillante, d'une stabilité relativement assez grande. A l'air humide, ce sel perd de l'acide chlorhydrique et s'oxyde partiellement.

P. A.

Recherches sur la moelle des os; P. MOHR (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **14**. p. 390-395). — En reprenant l'étude des acides obtenus par la saponification de la graisse contenue dans la moelle des os de veau, l'auteur n'a pu retrouver l'acide médullique de M. Eylert; cet acide paraît être identique avec l'acide stéarique. La moelle est uniquement constituée par les glycérides des acides oléique, palmitique et stéarique. AD. F.

Action du bacille de l'œdème malin sur les hydrates de carbone; R. KERRY et **S. FRÄNKEL** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 268-272). — En cultivant le bacille de l'œdème malin sur un liquide renfermant : eau, 3000 grammes ; dextrose,

150 grammes ; peptone, 7gr,5, extrait de viande Kemmerich, 15 grammes, carbonate de calcium, 75 grammes, les auteurs ont observé la production d'*alcool éthylique*, d'*acide butyrique*, d'*acide oxalique* et d'*acide lactique de fermentation*.

Ce ferment est sans action sur le paralactate de sodium.

AD. F.

Sur une nouvelle méthode de dosage de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique ; Ad. JOLLES (*Mon. f. Chem.*, t. **11**, p. 472-482). — La méthode proposée par l'auteur est basée sur ce fait que les solutions d'éosine neutres, alcalines ou acides par les acides organiques, sont fluorescentes et présentent un spectre d'absorption formé de deux bandes dans le vert-bleu : fluorescence et spectre disparaissent en présence d'une petite quantité d'un acide minéral libre.

La méthode se réduit donc à un dosage acidimétrique en employant comme indicateur une solution d'éosine et en observant au spectroscope la fin de la réaction acide. Au nombre de centimètres cubes d'acide trouvés, il faut ajouter un chiffre correspondant à la quantité d'acide nécessaire pour produire la neutralité (optique) de l'éosine employée : ce chiffre est constant si l'on opère toujours avec une même quantité de matière colorante et si on observe toujours le liquide sous la même épaisseur. Cette constante est déterminée expérimentalement une fois pour toutes. Si l'on emploie pour 100 centimètres cubes de liquide 1 centimètre cube d'une solution d'éosine à 0,1 0/00, et si on effectue les observations sous une épaisseur de 4 centimètres, ce chiffre est égal à 20 milligrammes.

L'auteur donne en terminant les résultats d'une série de déterminations effectuées dans des mélanges artificiels présentant à peu près la composition du suc gastrique : les chiffres obtenus sont en général un peu forts.

AD. F.

Nouvelles recherches sur la cystinurie ; L. de UDRANSZKY et **E. BAUMANN** (*Zeits. f. phys. Chem.*, t. **15**, p. 77-93). — Dans un précédent mémoire [*Bull.*, (3), t. **3**, p. 469], les auteurs ont annoncé qu'ils avaient trouvé d'une façon à peu près constante des diamines (tétra- et penta-méthylène-diamine) dans les urines et dans les fèces d'un malade atteint de cystinurie. Admettant qu'il y a une relation constante entre la production par l'organisme de la cystine et des diamines, ils ont

cherché à produire artificiellement la cystinurie chez le chien par l'ingestion de diamines. Ils ont successivement employé l'éthylène-diamine, le tétraméthylène-diamine et le pentaméthylène-diamine, substances qui sont facilement supportées sans accident par le chien : ils ont constaté qu'on peut retrouver dans l'urine de l'animal quelques centièmes de la base employée, mais qu'on ne provoque jamais de cystinurie par ce procédé.

La tétra- et la pentaméthylène-diamine (putrescine et cadavérine) ayant été trouvées par Brieger parmi les produits de la vie de certaines bactéries, les auteurs ont supposé que les mêmes bactéries devaient également donner naissance à la cystine, et ils ont examiné si la pratique de l'antisepsie intestinale, qui doit faire disparaître ces bactéries, ne ferait pas en même temps disparaître la cystinurie. Il ont essayé successivement l'ingestion de salol, puis de soufre, et enfin du lavage de l'intestin chez leur malade cystinurique : ils ont constaté que ni les diamines, ni la cystine ne diminuent d'une manière appréciable dans l'urine ou dans les fèces pendant le traitement. AD. F.

Sur la réduction de l'acide glycuronique par l'amalgame de sodium ; H. THIERFELDER (*Zeits. f. phys. Chem.*, t. **15**, p. 71-77). — On traite par l'amalgame de sodium à 2,5 0/0 une solution aqueuse de glycuronate de sodium, jusqu'à ce qu'une prise d'essai cesse de réduire les solutions alcalines de cuivre; on peut d'ailleurs opérer, soit en liqueur alcaline, soit en liqueur acide.

La réduction terminée, on filtre, on acidule par l'acide sulfurique, et on mélange le liquide avec plusieurs volumes d'alcool; on filtre de nouveau pour éliminer le sulfate de sodium, on évapore le liquide au bain-marie en présence d'un léger excès de carbonate de baryum; on reprend le résidu de l'évaporation par un peu d'eau, on acidule la liqueur par l'acide sulfurique et on l'agite avec un mélange d'alcool et d'éther : ce dissolvant abandonne par évaporation le nouveau produit, sous la forme de cristaux orthorhombiques incolores, répondant à la formule $C^6H^{10}O^6$, et constituant vraisemblablement la lactone d'un acide $C^6H^{12}O^7$.

Ce corps présente une saveur sucrée, il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool chaud. Sa solution aqueuse est neutre; elle est précipitée par l'eau de baryte et par le sous-acétate de plomb ammoniacal; elle ne précipite pas les sels d'argent

et ne réduit pas les solutions alcalines de cuivre. Le point de fusion est 178-180°; le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +56°,1$ à 19°.

Soumise à l'ébullition avec du carbonate de calcium, la lactone précédente fournit un sel insoluble dans l'alcool, qui, après dessiccation à 113°, forme une poudre blanche ayant pour composition $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$ et pour pouvoir $[\alpha]_D = -14°,45$ à la température de 21°.

Les sels de baryum et de potassium ont été préparés, mais n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé. AD. F.

Sur l'alcalescence du sang concentré par l'action de fortes doses de sulfate de sodium; J. SWIATECKI (*Zeits. f. phys. Chem.*, t. **15**, p. 49-62). — La méthode employée par l'auteur pour déterminer l'alcalinité du sang consiste à disposer dans une série de vases des quantités connues d'une solution titrée d'acide oxalique à 1/200, variant d'un vase à l'autre de un demi-centimètre cube; dans chacun des vases ainsi préparés on verse 5 centimètres cubes d'un mélange de 10 centimètres cubes du sang à examiner avec 90 centimètres cubes d'une solution de sulfate de sodium à 10 0/0, et on examine ensuite au tournesol la réaction de chacun des liquides ainsi obtenus. Si de deux vases qui se suivent, l'un renferme une liqueur encore acide et l'autre une liqueur alcaline, on considère cette dernière comme neutre. L'alcalinité ainsi nommée est ensuite évaluée en soude (NaOH).

Les expériences de l'auteur ont porté sur le chien. Il détermine dans une expérience préalable l'alcalinité du sang de l'animal, puis lui administre, soit par les voies digestives, soit par injection dans le péritoine, une forte dose de sulfate de sodium, attend vingt-quatre heures pour laisser se produire l'effet purgatif du sel, en maintenant pendant ce temps l'animal à la diète, et détermine de nouveau l'alcalinité du sang. Il a soin de déterminer, parallèlement à l'alcalinité du sang, le nombre des globules.

Les chiffres absolus obtenus par l'auteur semblent montrer que l'alcalinité du sang total ne varie pas, malgré la concentration qu'il a subie; mais en tenant compte du volume occupé dans le sang par les globules, l'auteur arrive à cette conclusion que l'alcalinité du plasma augmente à la suite de la concentration qu'il a subie : il admet que cette augmentation d'alcalinité est due à ce fait que les acides du sang transsuderaient plus vite que les alcalis dans le tube digestif. AD. F.

Contribution à l'étude de la cholestérine; K. OBERMÜLLER (*Zeits. f. phys. Chem.*, t. **15**, p. 37-49). — Le *cholestérylate de potassium* $C^{27}H^{45}OK$, se produit avec dégagement d'hydrogène par l'action du potassium métallique sur une solution éthérée de cholestérine; il ressemble par toutes ses propriétés au dérivé sodé.

Le *propionate de cholestéryle* $C^{27}H^{45}O.C^{3}H^{5}O$, s'obtient en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure un mélange de cholestérine avec la moitié de son poids d'anhydride propionique; il cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en lamelles rhombiques, ayant l'aspect de la cholestérine, fusibles à 98°, très solubles dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, moins solubles dans l'alcool. Fondu, puis soumis au refroidissement, ce composé se colore successivement en violet, puis en bleu, en vert, en gris, en orangé, en rouge-carmin, et en rouge-cuivre avant de cristalliser. Ces colorations permettent d'utiliser la formation du propionate de cholestéryle pour la recherche qualitative de la cholestérine, à la condition d'avoir préalablement isolé cet alcool à l'état de pureté.

Le *benzoate de cholestéryle* $C^{27}H^{45}O.C^{7}H^{5}O$, se prépare en chauffant à 160° un mélange de cholestérine et de chlorure de benzoyle; il cristallise en lamelles qui présentent deux points de fusion 145°,5 et 178°,5.

Le *phtalate de cholestéryle* $C^{6}H^{4}(CO^{2}.C^{27}H^{45})^{2}$ cristallise en lamelles, fusibles à 182°,5; on l'obtient en chauffant à 180° un mélange de cholestérine et d'anhydride phtalique en tubes scellés.

L'*éther cholestérylbenzylique* $C^{27}H^{45}O.C^{7}H^{7}$, préparé en chauffant à 100° un mélange de chlorure de benzyle et de cholestérylate de sodium, cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en lamelles, fusibles à 78°.

Le propionate de cholestéryle, traité en solution sulfocarbonique par le brome, fixe 1 molécule de ce réactif en donnant un composé ayant pour formule $C^{30}H^{50}O^{2}Br^{2}$: ce corps cristallise en lamelles quadratiques blanches, fusibles à 110°.

Le benzoate de cholestéryle fournit dans les mêmes conditions un produit de substitution $C^{34}H^{49}BrO^{2}$, cristallisé en grandes aiguilles, fusibles à 186°. AD. F.

Action toxique de la diamide; O. LOEW (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 3203-3206). — Le sulfate d'hydrazine est toxique pour

les animaux et pour les végétaux, quel que soit leur degré d'organisation. En solution à 0,2 0/00 ce sel arrête la germination de l'orge; à 0,1 0/00, il tue en vingt-quatre heures la plupart des algues (spirogyrées et diatomées) et empêche le développement des moisissures et des bactéries; à 1 0/0, il tue la levure de bière; à 0,5 0/00, il tue en douze heures les infusoires, la plupart des crustacés et des mollusques inférieurs. Les mammifères sont également sensibles à son action : en injectant sous la peau d'un cobaye 0gr,1 de sulfate d'hydrazine préalablement neutralisé par le carbonate de soude, on observe au bout d'une demi-heure des convulsions, avec parésie des membres inférieurs, enfin, la mort au bout de deux heures. Chez le lapin, avec une dose de 0gr,5 on observe les mêmes phénomènes, et la mort survient en quarante minutes.

On doit rapprocher ces propriétés toxiques de celles que présente l'hydroxylamine. AD. F.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 26.5.91.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 6 MAI 1891.

Présidence de M. A. GAUTIER.

Sont nommés membres de la Société :

MM. Manuel DELANO, JUILLARD, DE CHARBONNEL, COREIL, JOURDIN.

M. Jules PINGUET fait une communication sur les procédés employés dans l'usine de M. Rivet, rue Gavarni, pour la production industrielle et économique de l'oxygène.

Si on fait passer un courant d'air sur la baryte caustique chauffée au rouge sombre, celle-ci absorbe l'oxygène qu'elle abandonne ensuite quand on élève la température à 750° C.

Ce procédé indiqué par Boussingault a été rendu industriel par les travaux de MM. Brin frères. Les perfectionnements apportés depuis aux appareils permettent de produire l'oxygène à des prix très réduits qui ont déterminé son emploi dans un grand nombre d'industries, notamment : la fusion et l'affinage des métaux, la lumière oxhydrique pour travaux de nuit, l'épuration du gaz d'éclairage, le blanchiment, la rectification des alcools par l'ozone, etc.

M. MAUMENÉ rappelle qu'il s'est livré dès 1861 à des expériences de préparation industrielle de l'oxygène; l'oxygène était alors utilisé soit sous forme de solution aqueuse à une pression de 8 atmosphères, soit en solution dans le vin. Ce dernier pouvait être gardé pendant plusieurs mois sans altération.

M. GARRIGOU indique les procédés analytiques qu'il emploie dans les recherches sur les eaux minérales. Il recueille l'eau dans de grandes bonbonnes où il a préalablement fait le vide en enfonçant le tube abducteur à une profondeur suffisante pour que l'eau de la source ne puisse avoir eu aucun mélange. Il la distille alors

dans le vide ; la prise d'essai étant de un ou plusieurs mètres cubes, il obtient plusieurs kilogrammes de résidu fixe qu'il soumet à l'analyse élémentaire. Il a pu ainsi déceler dans les eaux d'Aulus la présence de l'argent, du cuivre, du mercure, de l'étain, du fer, du zinc et du manganèse. Il signale en terminant la présence constante dans les eaux minérales d'une matière organique encore non étudiée.

M. Lindet signale le fait d'un tableau exposé à des émanations sulfureuses et ayant noirci entièrement sauf les parties en contact avec les traverses du châssis, qui étaient en bois résineux. Il explique ce fait par la présence de l'ozone qui aurait pris naissance au contact de la résine et se serait opposé à la sulfuration.

M. Hugounenq a étudié l'action sur la peptonisation des matières albuminoïdes des divers principes contenus dans le vin. La glycérine et le sucre, à la dose où ils existent dans le vin, sont sans influence sur la digestion de la fibrine. L'alcool, au-dessus de 5 0/0, exerce une influence retardatrice évidente ; la crème de tartre, substituant en partie l'acide tartrique à l'acide chlorhydrique du suc gastrique, retarde la digestion. Les matières colorantes, naturelles ou artificielles des vins, retardent la digestion ; au contraire, le plâtrage introduisant de l'acide sulfurique libre ou du bisulfate, augmente l'activité de la pepsine.

Il est remarquable de voir des quantités très faibles de fuschine dans les vins, 1/1000 et même 2/10000, empêcher très sensiblement la peptonisation.

SÉANCE DU 8 MAI 1891.

Présidence de M. A. Gautier.

M. Tissier a préparé l'aldéhyde triméthyléthylique $(CH^3)^3$-C-CHO par réduction du chlorure d'acide correspondant. C'est un liquide incolore, bouillant à 74-75°, solide à basse température et fondant à + 3°. Par hydrogénation, on obtient l'alcool amylique $(CH^3)^3C$-CH^2OH bouillant à 112-113°, fondant à 48-49°, et déjà signalé par M. Tissier ; par oxydation, cet alcool régénère l'acide triméthylacétique. L'éther acétique de cet alcool se forme par l'action du chlorure d'acétyle ou de l'acide acétique ; avec ce dernier, la proportion éthérifiée au bout d'une heure est 40,7 0/0 à la température de 153°, vitesse qui correspond bien à un alcool pri-

maire ; cet acétate triméthyléthylique est liquide et bout à 126°.

L'éther triméthylacétique $[(CH^3)^3C\text{-}CH^1]^2O$ bout à 164-166°.

M. Tissier a identifié l'alcool obtenu par l'action de l'acide nitreux sur la triméthyléthylamine avec le diméthyléthylcarbinol $(CH^3)^2\text{-}C(OH)\text{-}C^2H^5$.

M. Hanriot apporte de nouveaux faits à l'appui de la constitution qu'il a proposée pour l'oxime du propionylpropionitrile. Par l'action sur ce composé des oxydants, tels que le nitrite de soude, le permanganate, l'acide chromique, on obtient un corps cristallisant en tables jaunes fusibles à 44° et qui est le composé oxyazoïque correspondant $C^6HAzO\text{-}Az\text{-}Az\text{-}C^6HAzO$. Ce composé se réduit par

$$\begin{array}{c} Az \\ \diagup\ \diagdown \\ O \end{array}$$

le sulfhydrate d'ammoniaque en donnant le dérivé hydrazoïque $C^6H^9AzO\text{-}AzH\text{-}AzH\text{-}C^6H^9AzO$, fusible à 150°, soluble dans les acides concentrés et précipitable par l'eau. Ces faits mettent en évidence dans le composé primitif l'existence d'un groupe AzH^2, et constituent une nouvelle vérification de la formule proposée.

M. Hanriot a également préparé l'oxime de l'homologue supérieur du propionylpropionitrile.

$$CAz\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO\text{-}C^2H^5.$$

Celle-ci ne peut plus subir de transposition moléculaire pour se convertir en isoxazol, le dernier atome d'hydrogène ayant été remplacé par un méthyle; de fait, ce composé qui fond à 61° présente les propriétés des oximes; il est soluble dans la potasse, ne fixe pas le brome et s'oxyde difficilement, sans fournir de composés oxyazoïque; la différence de propriétés qui existe entre ces deux corps qui devraient être simplement homologues justifie donc la formule proposée pour le premier.

M. Denigès a obtenu des combinaisons de l'aniline avec les bisulfites de divers métaux (Cd, Cu^2, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) répondant à la formule $(SO^3)^2MH^2.2AzH^2C^6H^5$. Des combinaisons du même ordre ont été obtenues avec d'autres amines primaires, principalement les toluidines et l'α-m.-xylidine. Ces composés, cristallisent tous en lamelles hexagonales optiquement actives, et sont assez peu solubles dans l'eau pour permettre de caractériser l'acide sulfureux. Il suffit de tremper une baguette de verre dans un mélange d'azotate de cadmium et d'acétate d'aniline, puis de l'exposer dans l'atmosphère où on recherche le gaz sulfureux. Le dépôt qui se forme sur la baguette offre des lamelles hexagonales faciles à ob-

ractériser au microscope. Les sulfites doubles cuivreux sont inaltérables à l'air quand ils sont secs; dissous dans l'acide chlorhydrique ou l'ammoniaque, ils offrent les propriétés absorbantes des sels cuivreux ordinaires.

Avec les sels de mercure, les sels doubles formés ont une composition différente

$$(SO^3)^2HgH^2.AzH^2C^6H^5.H^2O,$$

enfin avec les sels de zinc on obtient des composés différents

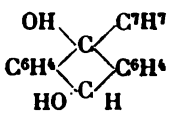
$$SO^3Zn.AzH^2R$$

cristallisés en tables quadratiques; les phosphates et phosphite de zinc fournissent des sels analogues.

M. de Clermont dépose sur le bureau de la Société un volume des comptes rendus des Sociétés scientifiques allemandes.

M. A. Gautier offre, de la part de l'auteur, l'ouvrage de M. Poisson *Théories et symboles des alchimistes*, résumé succinct où se trouvent exposées les théories hermétiques en pratique au moyen âge, ainsi que la *Clef du grand œuvre*. Il résulte de ses recherches que la pierre philosophale était un alliage d'or et d'argent que seule l'insuffisance des procédés analytiques a pu faire confondre avec de l'or.

M. Friedel annonce que M. Linebarger a obtenu le benzylhydroxanthranol



en traitant l'anthraquinone par la poudre de zinc en présence de soude caustique, puis chauffant le produit de la réduction avec le chlorure de benzyle.

M. Friedel, dans une communication antérieure sur les chlorures de benzène, a montré pour ces composés la relation qui semble exister entre la symétrie de la molécule chimique, telle qu'elle est donnée par l'hypothèse du carbone tétraédrique, et la forme cristalline.

On est naturellement tenté de généraliser une pareille relation et d'en chercher une vérification dans les composés organiques les plus simples; mais on voit bien vite que, si la relation existe, comme tout semble l'indiquer, elle n'est pas immédiate et peut être modifiée par bien des circonstances. D'abord, ainsi qu'il

a été dit dans une précédente séance, la molécule cristallogénique peut être formée de plusieurs molécules chimiques groupées; la symétrie peut être par suite supérieure à celle de la molécule chimique. Ensuite la molécule cristallogénique n'est pas isolée; elle s'associe à un certain nombre de ses pareilles pour former la molécule cristalline proprement dite, c'est-à-dire l'élément de l'assemblage. Cette association se fait par des liaisons qui peuvent être faites peut-être par les valences supplémentaires des atomes composant la molécule, mais qui, en tous cas, peuvent influer sur la symétrie de l'assemblage.

On voit donc que la vérification ne saurait être très directe.

Néanmoins, dans un grand nombre de cas, la symétrie de la molécule chimique coïncide avec celle du réseau cristallin. Nous ne pouvons pas citer ici tous les exemples; nous indiquerons seulement l'acide oxalique orthorhombique, le bioxalate de thallium clinorhombique, le formiate d'ammonium clinorhombique; les formiates de baryum, de calcium, de plomb orthorhombiques, etc.; et comme exemples particulièrement caractéristiques : l'iodoforme hexagonal, le triphénylcarbinol rhomboédrique.

A côté de ces exemples, on peut en citer de contraires; entre autres, le triphénylméthane qui cristallise dans le type orthorhombique et d'autres dans lesquels la coïncidence est seulement approchée. C'est ainsi que le triphénylbenzène, qui semblerait devoir être hexagonal ou rhomboédrique, est orthorhombique, mais avec un angle de prisme de 120°,58'.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 84. — Sur le second principe de la thermodynamique et son application aux phénomènes chimiques; par M. H. LE CHATELIER.

Le principe de Carnot, tel que l'a formulé son auteur, se prête beaucoup plus simplement à l'étude des lois de l'équilibre et du mouvement que ne le font les deux principes équivalents de Clausius relatifs, le premier aux transformations réversibles, le second aux transformations non réversibles. Il suffit, pour le rendre applicable aux phénomènes chimiques, de supprimer toute restriction sur la nature de l'équilibre dont on considère le rétablissement,

ce qui revient à rayer dans l'énoncé de Carnot le mot *calorique*.

Partout où il peut y avoir rétablissement d'équilibre..... il peut y avoir production de puissance motrice et, réciproquement, partout où l'on peut consommer de cette puissance il est possible d'occasionner une rupture d'équilibre.....

On doit sous-entendre que le système est isolé ; c'est-à-dire ne communique à l'extérieur que par l'intermédiaire d'organes mécaniques qui ne peuvent rien conserver de la puissance motrice qu'ils transmettent : tels seraient un arbre de transmission, un circuit électrique fermé. La puissance motrice est ce qu'on appelle encore l'énergie utilisable ; c'est de l'énergie dont nous pouvons disposer sous un mode (chaleur, électricité, travail, énergie chimique) et à une tension (température, pression, force électromotrice) quelconques. La réciproque du principe revient à dire que, pour éloigner un système de sa position d'équilibre, il faut que simultanément un second système se rapproche de la sienne. C'est ce que Clausius exprime par le terme vague de compensation. Enfin dans le cas limite où le système considéré se déplace sans se rapprocher ni s'écarter de la position d'équilibre il n'y a ni dépense ni production de puissance motrice. Tel est le cas d'un système en équilibre qui se déplace, sans cesser d'être en équilibre (1).

Les vérifications expérimentales de ce principe appliqué aux phénomènes chimiques sont nombreuses. C'est en se rapprochant de l'état d'équilibre que l'explosif dans le canon produit de la force vive, le mélange combustible dans le moteur à gaz, du travail ou de l'électricité. Réciproquement, pour décomposer l'eau par électrolyse, il faudra laisser du zinc se combiner à l'acide dans la pile, du charbon se brûler sous la chaudière à vapeur, de l'eau descendre dans le moteur hydraulique; ou plus simplement encore pour combiner du chlore à l'oxygène, il suffira de laisser à côté une autre quantité de chlore se combiner à du potassium.

Le raisonnement habituellement appliqué au rétablissement de l'équilibre calorifique est encore exact pour le rétablissement de l'équilibre chimique. Il montre que l'énergie utilisable obtenue entre deux états du système est la même pour toutes les transformations réversibles, indépendante de la machine employée pour recueillir cette énergie, et plus grande dans les transformations réversibles que dans les transformations non réversibles.

Cela suffit pour établir sans aucun calcul deux lois chimiques connues depuis longtemps : la *loi du point triple* et la *loi du*

(1) *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, p. 7 et 9.

maximum de stabilité des divers états d'un corps. Soit deux états d'un corps, deux hydrates d'un même sel, deux oxydes d'un métal. Plaçons-les dans un cylindre isolé de l'extérieur en les séparant par un piston mobile, bon conducteur de la chaleur qui assure le maintien de l'équilibre de température entre les deux corps. Le piston, en se déplaçant dans le sens de la pression la plus faible, pourra fournir à l'extérieur, par l'intermédiaire d'une transmission convenable, une quantité positive de puissance motrice. Ce sera donc, d'après le principe de Carnot, la direction du rétablissement de l'équilibre. Le corps à plus faible tension, dont la quantité ira en augmentant pendant cette opération, sera des deux états en présence celui qui présente le maximum de stabilité, celui qui tend à se produire spontanément par la destruction du corps à plus forte tension.

Si les deux tensions sont égales, il n'y a plus ni production ni dépense de puissance motrice, et les deux états considérés du corps sont en équilibre. Les hydrates de phosphate de soude étudiés par Debray, et un grand nombre d'autres composés chimiques, ont fourni des vérifications expérimentales de ces deux lois.

Du même principe on déduit, par un calcul très simple, les deux lois d'*isodissociation* et du *sens du mouvement chimique* que j'avais établies autrefois en partant des principes de Clausius par des calculs plus compliqués. On sait que la puissance motrice rendue utilisable par le retour vers l'équilibre d'un système de deux corps à des températures différentes T et T-dT, ou à des pressions différentes, etc., a pour valeur, suivant les cas :

$$\alpha \frac{dT}{T}, \qquad \beta \frac{dP}{P}, \qquad \gamma \frac{dE}{E},$$

en appelant α, β, γ les quantités de chaleur, de travail, d'énergie électrique enlevées à celui des corps dont la tension est la plus élevée. Si les deux corps présentent à la fois des différences de pression, température, force électro-motrice, et que pendant le retour vers l'état d'équilibre on transporte de l'énergie prise sous les trois modes correspondants, la puissance motrice aura pour expression la somme des trois termes ci-dessus indiqués.

Le même mode de calcul est applicable à la quantité d'énergie utilisable fournie par le retour d'un système chimique vers son état d'équilibre. Soit un système chimique en équilibre sous les tensions P, T, E, mettons en présence sous ces mêmes tensions une petite quantité du même système pris dans l'état chimique qui serait en équilibre sous les tensions P + 2dP, T + 2dT, etc. L'é-

nergie utilisable qu'il pourra fournir en revenant à l'état d'équilibre s'obtiendra en l'amenant par voie réversible à cet état définitif. Il suffira pour cela de le porter à ses tensions d'équilibre $T+2dT, P+2dP$, sans laisser aucune réaction chimique s'accomplir, puis de le ramener en arrière à ses tensions primitives en laissant les réactions chimiques se produire librement. L'énergie utilisable aura pour expression :

$$\alpha\frac{dT}{T}+\beta\frac{dP}{P}+\gamma\frac{dE}{E}.$$

En appelant α la somme des quantités de chaleur, β de travail etc. qu'il a fallu fournir ou enlever pendant ce cycle de transformation. Mais en raison des compensations qui se produisent pendant les deux déplacements inverses, ces grandeurs se réduisent aux énergies latentes de réaction sous tensions fixes L, $P(V-V')$ et El. Ce qui donne, pour l'énergie utilisable :

$$L\frac{dT}{T}+(V-V')dP+I\,dE.$$

D'après le principe de Carnot, sa valeur doit être nulle si le système considéré est en équilibre. C'est la loi d'isodissociation qui donne la relation entre les variations des tensions qui peuvent se produire simultanément sans altérer l'état d'équilibre. Sa valeur est positive s'il n'y a pas équilibre; c'est la loi du sens du mouvement chimique qui fait connaître le sens de la réaction chimique produite par une variation donnée des tensions.

N° 85. — Sur les transformations allotropiques des métaux; par M. H. LE CHATELIER.

Les métaux, par certaines de leurs propriétés physiques et chimiques, principalement par leur malléabilité, se distinguent de la plupart des autres corps simples ou composés. On avait été conduit à leur attribuer des allures toutes spéciales, notamment en ce qui concerne leurs changements d'états moléculaires ou transformations allotropiques. Sur ce sujet, les opinions les plus contradictoires avaient simultanément cours. Pour expliquer la variabilité de leurs propriétés mécaniques, quelques savants (1) admettent que les métaux peuvent exister sous une infinité d'états isomériques distincts, ne différant qu'infiniment peu les uns des

(1) Ditte, Isomérie physique. (*Revue des cours scientifiques*, 19 novembre 1889.)

autres. Par contre, des expériences sur les chaleurs spécifiques (1) conduisent à admettre un nombre très limité de transformations semblables se produisant d'une façon progressive par l'élévation de température. D'autres expériences faites sur la vitesse d'échauffement (2) des mêmes métaux indiquent, au contraire, des transformations brusques se produisant à des températures qui varieraient notablement avec la nature des impuretés, c'est-à-dire des petites quantités de matières étrangères interposées dans le métal. Ces divergences montrent bien nettement que la question des transformations moléculaires des métaux n'avait pas encore été suffisamment étudiée.

Pour élucider cette question, j'ai songé d'abord à utiliser les variations brusques de dimensions qui accompagnent les transformations moléculaires. Mais le peu de précision que comportent les mesures de dilatation aux températures élevées et les déformations permanentes qu'éprouvent les métaux après chaque refroidissement ne m'ont permis d'obtenir dans cette voie aucun résultat satisfaisant. Pour l'acier seul, j'ai pu mesurer exactement le changement brusque de longueur qui se produit au point de *récalescence*. J'ai trouvé $1^{mm},2$ par mètre de longueur pour un acier à 0,9 0/0 de carbone.

Les mesures de résistance électrique m'ont, au contraire, conduit à des résultats très nets, qui sont les suivants :

Les métaux qui ne présentent pas de transformations moléculaires ont une conductibilité qui croît proportionnellement à la température. La même loi est encore exacte pour les autres métaux aux températures supérieures à celle de la dernière transformation, par exemple pour le nickel au-dessus de 340°, le fer au-dessus de 850°.

Les variations de conductibilité accusent pour un grand nombre des métaux simples et d'alliages des transformations brusques, comparables par suite à celles de tous les corps cristallisés. A ces points, ce n'est pas la valeur absolue de la conductibilité, mais seulement sa loi de variation qui change brusquement. On sait qu'au point de fusion, ces deux éléments de la conductibilité sont simultanément altérés.

Le point de transformation du fer (850°) est indépendant de la présence de quantités plus ou moins considérables de carbone, silicium, etc. Ce fait est d'accord avec la théorie cellulaire des

(1) Pionchon, Chaleur spécifique des métaux. (*C. R.*, t. **103**, p. 1122.)
(2) Osmond, Transformations des métaux. (*C. R.*, t. **103**, p. 743 et 1135.)

aciers de M. Osmond, d'après laquelle les carbure, siliciure de fer sont disséminés entre les grains de Fe pur, dont ils constituent le ciment. Un mélange mécanique de plusieurs corps ne saurait, en effet, modifier les propriétés chimiques d'aucun d'eux. De même le point de récalescence de l'acier (730°), c'est-à-dire de transformation du carbure de fer, est indépendant de la teneur en carbone ou en silicium de l'acier.

Les alliages de Fe et de Ni se comportent d'une façon toute différente. Les deux points de transformation du fer (850°) et du nickel (340°) disparaissent et sont remplacés par un point unique intermédiaire entre les deux précédents. On est assuré de la transformation totale de l'alliage à cette température unique, par la perte complète des propriétés mécaniques et l'allure sensiblement rectiligne de la courbe de conductibilité. Ce fait démontre que, dans leurs alliages, le fer et le nickel ne sont pas simplement juxtaposés, mais intimement mêlés comme dans une combinaison chimique ou un mélange isomorphe.

Le ferronickel (métal XXXX des électriciens), alliage contenant 25 0/0 de Ni et 0,8 de carbone, présente des particularités singulières. Dans son état normal, il n'éprouve au-dessus de 0° aucune transformation moléculaire et reste non magnétique jusqu'à la température ordinaire. Traité par de l'hydrogène humide au rouge, qui peut oxyder le carbone et le silicium sans toucher aux métaux, il devient magnétique avec un point de transformation situé à l'échauffement à 550°. Au refroidissement, la transformation inverse se produit entre 0° et 100°. C'est le premier exemple d'une transformation moléculaire pseudoréversible qui se produise à l'échauffement et au refroidissement à des températures différentes, quoique nettement déterminées.

Les maillechorts ou alliages de nickel avec le cuivre et le zinc ou le cuivre seul présentent une transformation moléculaire d'un caractère tout différent. Elle se fait d'une façon progressive dans un intervalle de 100° et est accusée sur la courbe des conductibilités par un point d'inflexion compris entre un maximum et un minimum. Elle présente les plus grandes analogies avec les transformations moléculaires que présentent certains sels en dissolution dans l'eau : chlorure cuivrique, alun de chrome. Le maillechort se comporte donc comme une dissolution de nickel dans le cuivre; la transformation se produit progressivement et non d'une façon brusque, comme dans le métal pur.

Il est certain que ce point d'inflexion est bien dû à une transformation moléculaire, parce que la trempe, le refroidissement rapide

font disparaître cette anomalie et donnent pour les basses températures une courbe de conductibilité qui est le prolongement de la portion de courbe supérieure à 500°.

Des recherches effectuées par la même méthode sur la trempe de l'acier m'ont montré que l'état du fer stable au-dessus de 850° n'était pas conservé par la trempe jusqu'à la température ordinaire. Les transformations supprimées par la trempe sont celle du carbone (730°) et peut-être la transformation de 760° qui correspond au point de Ar^2 de M. Osmond et à la disparition des propriétés magnétiques (1).

Au cours de ces expériences, j'ai eu l'occasion de constater que l'argent absorbait l'hydrogène au-dessus de 600°, et que cette absorption amenait un abaissement de 30° dans le point de fusion du métal ; c'est là la raison des écarts qui s'étaient produits dans la détermination du point de fusion de l'argent mesuré par M. Violle, et ensuite par M. Pionchon, en se servant de méthodes expérimentales en apparence identiques.

De l'ensemble de ces expériences, il résulte que les métaux, au point de vue de leur transformation moléculaire, se comportent exactement comme les autres corps que la chimie étudie. C'est-à-dire que les transformations se font soit brusquement, le métal se comportant alors comme tous les corps cristallisés (composés définis ou mélanges isomorphes), soit progressivement dans le cas d'alliages se comportant comme des mélanges amorphes (dissolution ou verre). L'existence de ces deux états amorphes ou cristallisés dans les métaux est d'ailleurs accusée dans un grand nombre de cas par la simple inspection de la cassure. Ainsi, le laiton à 40 0/0 de Zn est cristallisé ; le laiton à 60 0/0 de Zn est amorphe.

La variabilité extrême des propriétés mécaniques des métaux s'explique sans l'intervention d'aucune isomérie spéciale, en remarquant qu'elles ne dépendent pas seulement de l'état chimique du métal, mais aussi de sa structure interne, c'est-à-dire de la forme et des dimensions des cristaux ou grains de métal qui sont juxtaposés et du mode de répartition des impuretés.

N° 86. — Sur quelques combinaisons de la pyridine ; par M. Raoul VARET.

I. — *Bromocadmiate de pyridine.* — On projette du bromure de cadmium desséché et finement pulvérisé dans de la pyridine :

(1) M. Hopkinson a conclu d'expériences récentes que la perte des propriétés magnétiques coïncidait avec le point de récalescence (730°). Mais ses

cette dernière s'échauffe et l'on obtient une bouillie blanche. On ajoute alors un excès de pyridine et l'on chauffe au bain-marie pendant deux heures, puis on abandonne dans un endroit froid en ayant soin d'agiter de temps en temps. Le précipité amorphe primitivement obtenu devient peu à peu cristallin ; quand la transformation est complète, ce qui demande plusieurs jours, on sépare l'excès de pyridine par filtration et l'on sèche très rapidement le produit solide entre des doubles de papier. On obtient de petits cristaux blancs, brillants, répondant à la formule :

$$CdBr^2.6C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
$CdBr^2$	36.20	36.46
C^5H^5Az	63.62	63.53

C'est un corps très peu soluble dans la pyridine. Traité par l'eau bouillante, il prend l'aspect d'un précipité cailleboté et se dissout entièrement. Par refroidissement, la liqueur abandonne de grandes aiguilles constituées par une combinaison nouvelle de pyridine avec le bromure de cadmium. Le corps $CdBr^2.6C^5H^5Az$ abandonne toute sa pyridine quand on le chauffe.

II. *Bromozincate de pyridine.* — Dans de la pyridine chauffée vers 40°, on dissout du bromure de zinc sec, jusqu'à saturation; il se passe une réaction assez vive et la pyridine entre en ébullition. La liqueur, par refroidissement, se prend en une belle masse cristalline, constituée par de fines aiguilles prismatiques qui répondent à la formule :

$$ZnBr^2.2C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Zn	16.54	16.97
Br	41.74	41.77
C^5H^5Az	41.50	41.25

C'est un corps très peu altérable; on peut le chauffer à 110°, sans qu'il perde de pyridine ; il est très soluble dans la pyridine, soluble dans l'eau.

III. *Bromonickelate de pyridine.*—Quand on maintient à l'ébullition, pendant une heure, de la pyridine tenant en suspension du

expériences de même que celles de M. Ledeboer, indiquent en réalité une température de 760° pour la perte des propriétés magnétiques.

bromure de nickel anhydre finement pulvérisé, ce dernier perd sa couleur jaune et se transforme en une poudre verte qui, séchée très rapidement, entre des doubles de papier, répond à la formule

$$NiBr^2.4C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Ni	10.60	11.02
Br	29.84	29.90
C^5H^5Az	59.20	59.06

C'est un corps altérable à l'air ; quand on le chauffe, il perd de la pyridine et devient jaune ; il est très peu soluble dans la pyridine.

IV. *Bromocuivrate de pyridine.* — On projette du bromure de cuivre anhydre, et finement pulvérisé, dans de la pyridine chauffée au bain-marie ; une réaction très vive se produit, la pyridine entre en ébullition, tandis que le bromure de cuivre augmente considérablement de volume et forme une bouillie verte. On ajoute alors un petit excès de pyridine et l'on chauffe au bain-marie pendant une heure, en agitant continuellement. La liqueur refroidie est filtrée pour séparer l'excès de pyridine, et le produit solide, non dissous, est séché très rapidement entre des doubles de papier : ce sont de petits cristaux durs, d'un beau vert foncé et qui répondent à la formule :

$$CuBr^2.6C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cu	9.20	9.10
Br	23.32	22.95
C^5H^5Az	67.40	67.95

C'est un corps très altérable; il exhale une forte odeur de pyridine. Quand on le chauffe ou quand on l'expose à l'air, il perd de la pyridine en changeant de couleur, il devient vert vif. Il est soluble dans l'eau et dans la pyridine.

V. *Iodocuivrite de pyridine.* — Quand on traite l'iodure cuivreux finement pulvérisé par la pyridine, celle-ci s'échauffe et prend une teinte d'un jaune brun assez prononcé, tandis que l'iodure s'agglomère en une masse blanche. On porte à l'ébullition, l'iodure cuivreux se dissout, on en ajoute par petites quantités jusqu'à saturation de la pyridine. La liqueur, filtrée sur un enton-

noir chaud, laisse déposer de petits cristaux jaunes répondant à la formule :

$$Cu^2I^2.4C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cu	18.05	18.22
I	36.14	36.44
C^5H^5Az	45.72	45.33

C'est un corps très soluble dans la pyridine, beaucoup plus à chaud qu'à froid. Agité avec dix fois son volume d'éther, il devient blanc, comme de l'iodure cuivreux, mais ne perd pas toute sa pyridine, même au bout de plusieurs jours. Quand on l'expose à l'air imprégné de pyridine, il devient rapidement vert puis brunit. Il abandonne toute sa pyridine sous l'influence de la chaleur.

VI. *Cyanocuivrite de pyridine.* — Dans de la pyridine maintenue à l'ébullition, on dissout du cyanure cuivreux bien pur, jusqu'à saturation. La liqueur additionnée d'un peu de pyridine bouillante, et filtrée sur un entonnoir chaud, abandonne, par refroidissement, de grandes lamelles jaunes répondant à la formule

$$Cu^2Cy^2.4C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cu^2Cy^2	35.95	36.16
C^5H^5Az	63.02	63.83

C'est un corps très soluble dans la pyridine chaude. A l'air, il exhale une forte odeur de C^5H^5Az. Il perd toute sa pyridine quand on le chauffe à une température bien inférieure à celle de la décomposition du cyanure.

VII. *Cyanomercurate de pyridine.* — Dans de la pyridine maintenue à l'ébullition, on projette du cyanure de mercure finement pulvérisé, jusqu'à ce qu'il cesse de s'y dissoudre. La liqueur filtrée encore chaude laisse déposer des cristaux grenus durs, transparents, qui, séchés très rapidement entre des doubles de papier, répondent à la formule :

$$Hg(CAz)^2.2C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouve.	Calculé.
$Hg(CAz)^2$	61.20	61.46
C^5H^5Az	38.35	38.53

C'est un corps très soluble dans la pyridine, surtout à chaud. Il perd toute sa pyridine à 110°.

VIII. *Cyanure argentopyridique.* — Dans de la pyridine chauffée vers 80°, on dissout du cyanure d'argent; la liqueur filtrée laisse déposer, par refroidissement, des aiguilles prismatiques, transparentes, répondant à la formule :

$$AgCAz.C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
AgCAz	63.04	62.91
C^5H^5Az	36.75	37.09

C'est un corps peu soluble dans la pyridine, décomposable par l'eau. Exposé à l'air, il devient d'abord opaque, puis brunit. Il perd toute sa pyridine quand on le chauffe à 110°.

IX. *Argento-iodure de pyridine.* — Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on maintient à l'ébullition, pendant deux heures environ, de la pyridine additionnée d'iodure d'argent bien sec. La pyridine se colore légèrement en brun ; on filtre pour séparer l'iodure non dissous et on l'abandonne dans un endroit froid, à l'abri de la lumière. On obtient tantôt de fines lamelles, tantôt des aiguilles prismatiques, groupées en petits mamelons. Ces cristaux, séchés entre des doubles de papier, répondent à la formule :

$$AgI.C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
AgI	74.60	74.84
C^5H^5Az	24.92	25.15

C'est un corps altérable à l'air ; assez soluble dans la pyridine surtout à chaud. Traité par l'eau chaude, il est décomposé instantanément ; l'eau froide le décompose aussi, mais moins rapidement. Il perd toute sa pyridine quand on le chauffe à 110°.

X. *Argentobromure de pyridine.* — La pyridine chaude ne dissout pas le bromure d'argent et ne se combine pas avec lui ; mais si l'on abandonne un mélange de ces deux corps à l'abri de la lumière, le premier étant en excès, il y a combinaison ; le bromure d'argent se décolore et se transforme en grandes aiguilles prismatiques blanches, à reflets nacrés. Ces aiguilles, séchées très rapidement entre des doubles de papier, répondent à la formule :

$$AgBr.C^5H^5Az.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
AgBr	71.35	70.41
C^5H^5Az	28.50	29.59

C'est un corps très instable, soluble dans la pyridine froide, insoluble dans l'eau qui le décompose. Il perd sa pyridine à 100°.

XI. *Argentochlorure de pyridine.* — Je n'ai pas réussi à obtenir une combinaison de pyridine avec le chlorure d'argent; si un tel composé existe, il n'est pas stable à la température ordinaire. La pyridine froide dissout le chlorure d'argent, mais, dès qu'on chauffe cette solution et qu'on y ajoute de l'éther, il y a précipitation de AgCl.

On voit que l'affinité des sels halogènés d'argent pour la pyridine va en décroissant de l'iodure au bromure et au chlorure; c'est l'inverse qui a lieu avec l'ammoniaque.

N° 87. — Formation d'acide diméthylacrylique dans la préparation des acides amidés de l'acide isovalérique; par M. E. DUVILLIER.

En préparant divers acides amidés de l'acide isovalérique, mon attention a été appelée sur les rendements relativement faibles que j'obtenais par rapport à ceux que m'avait fournis la préparation des divers acides amidés correspondants des acides acétique, propionique, butyrique normal et caproïque normal. Ayant, en outre, remarqué que l'action de la triméthylamine (1) sur l'éther bromo-isovalérique fournit une très notable quantité d'acide angélique, j'ai pensé que les faibles rendements que j'avais obtenus en préparant divers acides amidés de l'acide isovalérique devaient tenir à une formation simultanée d'acide angélique.

Ayant eu à préparer de l'acide amido-isovalérique, j'en ai profité pour vérifier cette hypothèse.

Pour préparer l'acide amido-isovalérique, j'ai suivi la méthode ordinaire qui consiste à faire réagir l'ammoniaque aqueuse sur l'acide bromo-isovalérique. Après avoir décomposé par la baryte les sels ammoniacaux formés dans la réaction, chassé l'ammoniaque par l'ébullition et précipité la baryte par l'acide sulfurique, au lieu de mettre l'acide amidé en liberté par l'oxyde d'argent, j'ai soumis, *au préalable*, le liquide à la distillation. Il distilla un produit acide qui, après saturation par la soude, évaporation à sec et traitement par l'acide sulfurique, fournit un acide huileux, très peu soluble dans l'eau, distillant de 175 à 195° et cristallisant en partie. Les cristaux absorbent le brome avec échauffement et le décolorent; ils absorbent également l'iode; c'est donc un acide non saturé.

(1) *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 3e série, t. 3, p. 507; 1890.

Soumis à l'analyse, ils ont fourni les résultats suivants : $0^{gr},247$ ont fourni $0^{gr},186$ d'eau et $0^{gr},543$ d'acide carbonique. Ce qui conduit à la composition d'un acide angélique.

	Calculé.	Trouvé.
C^5	60.00	59.95
H^8	8.00	8.37
O^2	32.00	
	100.00	

Les cristaux ont, en outre, l'aspect des cristaux d'acide diméthylacrylique, dont j'ai indiqué la formation dans l'action de l'éthylate de soude sur l'acide bromo-isovalérique (1).

Cependant la totalité des acides volatils qu'on obtient dans les conditions indiquées plus haut n'est pas de l'acide diméthylacrylique pur, c'est un mélange d'acides isovalérique et diméthylacrylique, dans lequel celui-ci entre pour un tiers environ.

Le rendement relativement faible qu'on obtient en acides amidés lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque et les ammoniaques composées sur l'acide bromo-isovalérique provient donc de la formation simultanée d'une notable quantité d'acide diméthylacrylique.

J'ajouterai que, dans l'action de l'ammoniaque et des ammoniaques sur les acides α-bromés normaux, il ne se forme pas d'acides non saturés, ou du moins, s'il s'en forme, il ne s'en produit que des traces.

La formation d'un acide non saturé, l'acide diméthylacrylique, comme produit secondaire de la préparation des acides amidés de l'acide isovalérique, doit tenir à la nature même de l'acide isovalérique, la présence du groupe isopropyle dans cet acide. Nous venons, en effet, M. Chancel et moi, de constater que l'action de l'ammoniaque sur l'acide bromo-isobutyrique donne comme produit secondaire de la réaction un acide non saturé, très probablement l'acide méthacrylique. Nous poursuivrons cette étude.

N° 88. — Recherches sur l'influence des vins sur la digestion pepsique, par M. L. HUGOUNENQ.

On est à peu près fixé sur les conditions les plus favorables à l'action de la pepsine : on a fait connaître quelques substances qui retardent ou entravent complètement cette action ; mais l'analyse des effets produits sur ce ferment soluble par les éléments d'un produit alimentaire n'a pas encore été faite. Ce mémoire est

(1) *Comptes rendus*, t. **138**, p. 913; 1879.

le résumé des recherches que j'ai poursuivies dans cette voie, en choisissant comme sujet d'étude le vin.

Action de quelques éléments du vin sur la digestion pepsique.

I. *Matières colorantes naturelles ou artificielles.* — L'observation clinique faisait pressentir l'influence défavorable de la couleur des vins naturels sur la digestion : aucune preuve expérimentale n'en avait été donnée. Il faut l'attribuer aux difficultés que présente la préparation de la matière colorante du vin ou œnoline. En suivant le mode de préparation indiqué par M. A. Glénard, on obtient un produit très pur, mais le procédé est fort long et assez dispendieux. Partant d'un point de vue différent, j'ai imaginé une méthode plus expéditive que je décrirai prochainement. Les expériences suivantes ont été faites avec de l'œnoline extraite de vins du Midi provenant de cépages riches en couleur.

Dans un premier ballon, on introduit 50 grammes de fibrine et 50 centimètres cubes d'alcool à 44°; dans un second ballon, 5 grammes de fibrine et 50 centimètres cubes du même alcool tenant en dissolution 0gr,081 d'œnoline pure; puis on chauffe ensemble ces deux fioles au bain-marie jusqu'à décoloration de la solution d'œnoline. On obtient ainsi deux échantillons de fibrine lavés et préparés dans des conditions identiques, l'un incolore et l'autre teint.

Expérience VIII (T. 40°)

Flacon A.	Fibrine incolore	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,15
	Eau distillée	50
Flacon B.	Fibrine teinte	5
	Pepsine	0,10
	HCl	0,15
	Eau distillée	50

Après sept heures, le flacon A donne un louche faible avec l'acide, le flacon B précipite abondamment. Tandis que la dissolution est complète dans le flacon A, des flocons intacts de fibrine colorée nagent dans le flacon B.

Après vingt-quatre heures : flacon A, rien; flacon B, trouble.

La digestion de la fibrine teinte n'a été terminée qu'après cent cinquante heures, elle a exigé quatre fois plus de temps. Répétée avec des matières colorantes d'origines diverses, cette expérience a donné des résultats constants qui établissent et mesurent l'action défavorable de la couleur des vins sur la pepsine.

Si la matière colorante du vin naturel s'oppose à la digestion pepsique, que faut-il penser des couleurs introduites par fraude, produits végétaux ou dérivés de la houille ?

Mes expériences ont porté sur des solutions aqueuses à 0gr,1, 0gr,5, 1 gramme et 2 grammes par litre des composés suivants préparés purs : 1° rouge solide AA; — 2° rouge solide B; — 3° rouge solide D; — 4° jaune de naphtol; — 5° jaune solide; — 6° fuchsine acide; — 7° fuchsine ordinaire; — 8° azoflavine; — 9° orangé I; — 10° bleu de méthylène; 11° ponceau de xylidine; — 12° bleu solide R; — 13° safranine.

50 centimètres cubes de ces solutions étaient mis au contact de 5 grammes de fibrine, 0gr,10 de pepsine et 0gr,15 HCl (T. 38-40°), ou bien on faisait digérer en présence de l'eau pure une fibrine teinte par immersion dans les liqueurs colorées. Le résultat a été le même dans les deux cas.

A la proportion de 2 grammes pour 1000, les composés suivants n'exercent aucune action sur la digestion pepsique : 1° rouge solide AA; — 2° rouge solide B; — 3° rouge solide D; — 4° jaune de naphtol; — 5° jaune solide; — 6° fuchsine acide; — 7° orangé I; — 8° ponceau de xylidine; — 9° safranine (1).

Les matières colorantes ci-dessous entravent, au contraire, la digestion pepsique : 1° fuchsine ordinaire; — 2° azoflavine; — 3° bleu solide.

Expérience IX (T. 40°)

Flacon A.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,125
	Eau distillée	50cc
Flacon B.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,125
	Fuchsine ordinaire à 2 0/00	50
Flacon C.	Fibrine	5
	Pepsine	0,10
	HCl	0,125
	Azoflavine à 2 0/00	50cc

Après quinze heures, le flacon A ne donne rien avec l'acide, les flacons B et C précipitent.

(1) Le bleu de méthylène ne figure pas dans cette liste, l'intensité de sa coloration ne permettant pas de saisir la réaction finale avec une netteté suffisante. Il est au moins suspect.

Après vingt-quatre heures, les flacons B et C précipitent encore.

Après quarante heures, B (fuchsine) ne précipite plus, mais le flacon C fournit encore un léger louche qui ne cesse de se produire que huit heures après.

Expérience X (T. 38°)

Flacon A.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,125
	Eau distillée	50cc
Flacon B.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,125
	Solution de fuchsine à 2 pour 10 litres	50cc

Après vingt-trois heures, le flacon A ne donne plus rien avec l'acide; le flacon B se trouble.

Après vingt-neuf heures, le flacon B ne donne plus de précipité.

Expérience XI (T. 38°)

Flacon A.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,05
	HCl	0,08
	Eau distillée	50cc
Flacon B.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,05
	HCl	0,08
	Solution de bleu solide à 2 0/00	50
Flacon C.	Fibrine	5
	Pepsine	0,05
	HCl	0,08
	Solution de bleu solide à 1/2000	50
Flacon D.	Fibrine	5
	Pepsine	0,05
	HCl	0,08
	Solution de bleu solide à 1/10000	50

Après vingt-deux heures, le flacon A ne donne rien avec l'acide azotique; le flacon B, précipité abondant; le flacon C, trouble; le flacon D, louche.

Après vingt-cinq heures, le flacon B, précipité; le flacon C, louche; le flacon D, louche faible.

Après trente et une heures, le flacon B, louche très faible; les flacons C et D, rien.

Laissant de côté l'azoflavine et le bleu solide, on voit que la fuchsine ordinaire agit énergiquement sur la digestion pepsique à la dose de 2 grammes par litre; son action très manifeste à 1 gramme

par litre se fait encore sentir à la dose de 2/10000 dans des solutions moins colorées que la plupart des vins rouges.

Quand on fait digérer comparativement des échantillons de fibrine qui ont séjourné au contact de plusieurs variétés de vin ou d'une solution aqueuse de fuchsine à 1/1000, la fibrine fuchsinée se digère plus difficilement. La différence est notable et s'étend quelquefois jusqu'au tiers de la durée totale, dans les conditions précitées.

S'il était démontré que la fuchsine n'a aucune action toxique, son introduction dans les vins ou d'autres produits alimentaires n'en demeurerait pas moins une manœuvre frauduleuse et condamnable à cause des effets démontrés nuisibles de cette couleur sur la digestion pepsique. L'azoflavine, le bleu solide et le bleu de méthylène sont dans le même cas.

Plusieurs matières colorantes végétales ne valent pas mieux : j'en ai essayé trois : la mauve noire, les baies de sureau, le maki.

On fait des infusions de ces matières dans l'eau pure à la dose de 1 gramme pour 100. Les liqueurs filtrées sont limpides, mais médiocrement colorées. Elles agissent quand même sur la digestion.

Expérience XII (T. 38°)

Flacon A.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,12
	Eau distillée	50cc
Flacon B.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,12
	Infusion de mauve noire	50cc
Flacon C.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,12
	Infusion de baies de sureau	50cc
Flacon D.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,12
	Infusion de maki	50cc

Après dix-huit heures, le flacon A, rien ; le flacon B, trouble ; le flacon C, louche ; le flacon D, trouble.

Après vingt heures, le flacon B, trouble ; le flacon C, rien ; le flacon D, louche.

Après vingt-trois heures, le flacon B, rien ; le flacon D, louche.

Après vingt-cinq heures, le flacon D, rien.

Ces trois matières colorantes agissent, comme l'œnoline du reste, pour ralentir la digestion pepsique.

II. *Action du plâtrage.* — Bien que la discussion sur le plâtrage des vins dure depuis plus de trente ans, on ne trouve nulle part d'indication touchant les effets de vins plâtrés sur la digestion pepsique. Les travaux de Bérard, Chancel et Cauvy, de Marty, et tout dernièrement les recherches de Roos et Thomas, de Magnier de la Source, ont établi la réaction qui suit l'addition du plâtre. La moitié de la crème de tartre se trouve précipitée dans les lies à l'état de tartrate de chaux insoluble : le vin clarifié contient alors de l'acide tartrique ; mais ce qu'il faut retenir, c'est qu'un des éléments qui, en saturant l'acide chlorhydrique, contribue à ralentir la digestion, se trouve éliminé par le plâtrage; on peut en conclure *a priori* que le vin plâtré est moins défavorable à l'action de la pepsine que le vin non plâtré. C'est ce que l'expérience vérifie.

Expérience XIII (T. 38°)

Flacon A.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,12
	Eau distillée	50cc
Flacon B.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0,10
	HCl	0,12
	Vin du Midi n° 1 non plâtré ($SO^4K^2 = 0,61$)	50cc
Flacon C.	Fibrine	5gr
	Pepsine	0gr,10
	HCl	0gr,12
	Vin du Midi n° 1 plâtre ($SO^4K^2 = 2,912$)	50cc

Après dix-huit heures, le flacon A ne donne rien avec l'acide, les flacons B et C précipitent abondamment.

Après vingt-quatre heures, le flacon B donne un précipité; le flacon C, un trouble.

Après cinquante heures, le flacon B donne un précipité; le flacon C ne donne rien.

Après quatre-vingt-dix heures, le flacon B donne encore un léger louche.

Le plâtrage diminue par conséquent l'action nuisible des vins sur la pepsine : dans l'expérience ci-dessus la durée de la digestion a été réduite de moitié environ. Cette expérience sera probablement invoquée par les partisans du plâtrage, comme un argument en faveur de leur pratique; il est essentiel qu'on n'en exagère

pas la portée. Dans la digestion stomacale, la pepsine n'est en somme qu'un facteur, et l'avantage que paraissent avoir à cet égard les vins plâtrés ne fait pas disparaître les autres inconvénients.

En résumé, et sans insister sur l'action connue de l'alcool, bien étudiée par Petit et de la crème de tartre, les résultats nouveaux acquis dans ce travail sont les suivants :

1° *Tous les vins*, sans exception, gênent l'action de la pepsine; les plus chargés en alcool, crème de tartre et couleur, sont les plus nuisibles, comme il était facile de le prévoir;

2° Parmi les éléments du vin naturel, les *matières colorantes* agissent de concert avec l'alcool et la crème de tartre pour ralentir ou arrêter la digestion pepsique;

3° L'*acidité des vins* normaux est impuissante à provoquer l'action de la pepsine; dans la plupart des cas, elle ne paraît pas l'aider;

4° Parmi les matières colorantes introduites frauduleusement dans les vins, le bleu de méthylène, l'azoflavine, le bleu solide et surtout *la fuchsine*, entravent la digestion pepsique.

Les *colorants végétaux :* mauve noire, sureau, maki, exercent comme l'œnoline une action nuisible;

5° En supprimant une partie de la crème de tartre, *le plâtrage* enlève au vin naturel un élément qui ralentit l'action de la pepsine *in vitro*. La digestion est plus rapide en présence des vins plâtrés qu'en présence des vins naturels : cet avantage ne saurait être un argument décisif pour apprécier les effets du vin plâtré sur l'organisme.

N° 89. — Sur l'emploi de la métaphénylènediamine pour caractériser l'oxygène actif; par **M. P. CAZENEUVE.**

Les dérivés méthylés de la paraphénylène-diamine ont été employés par Wurster (1) pour déceler des traces d'oxygène actif. La tétraméthylparaphénylène-diamine en particulier, en solution neutre ou acétique, se colore, par toute oxydation modérée, en bleu-violet intense; par une oxydation plus forte, la couleur vire au pourpre, puis au rouge et enfin disparaît. L'air n'a pas d'action. L'ozone, en particulier, donne la coloration bleu-violet.

Certains liquides de l'organisme exercent cette action grâce à la présence du peroxyde d'hydrogène. Les corps poreux, le palladium faiblement hydrogéné, etc., donnent la réaction.

(1) *D. ch. G.*, t. **19**, p. 3195; *Bull. de la Soc. chim.*, t. **48**, p. 389 et 555 (1887).

Dernièrement M. G. Denigès préconisait à son tour le chlorhydrate de métaphénylène-diamine, comme réactif de l'eau oxygénée (1). Une goutte de solution de chlorhydrate de métaphénylène-diamine à 10 0/0, avec quelques gouttes d'eau et une goutte d'eau oxygénée, donne à l'ébullition une coloration rouge-carmin très marquée. Quelques gouttes d'eau oxygénée, une ou deux gouttes de chlorhydrate de métaphénylène-diamine et 1 centimètre cube d'ammoniaque portés à l'ébullition deviennent bleus.

Je veux indiquer, de mon côté, quelques expériences de cours très saisissantes, qu'on peut effectuer pour trouver l'oxygène actif en préparant le réactif de la métaphénylène-diamine dans des conditions déterminées.

On fait une solution à 1 0/0 du chlorhydrate de cette base au sein de l'alcool à 93°. On ajoute à la solution dix gouttes d'ammoniaque seulement. Abandonné à l'air, ou soumis à un courant d'oxygène, ce réactif prend, au bout de longues heures, une teinte légèrement bleu verdâtre.

L'oxygène comprimé à 300 atmosphères, comme je l'ai constaté avec M. Rigollot, chef des travaux de physique, n'a pas d'action.

Au contraire, l'oxygène actif du noir de platine, du noir animal, dont nous avons étudié, il y a quelques mois, les propriétés oxydantes (2), détermine presque instantanément une teinte bleu-indigo très accentuée. Il suffit d'agiter ces corps avec le réactif quelques secondes et de jeter sur un filtre. Tous les noirs à décolorer : noir animal, noir de résine, noir minéral (provenant de la calcination des schistes en vase clos), agissent très rapidement. Le noir lavé à l'acide chlorhydrique agit moins bien.

On sait que le noir lavé a un pouvoir décolorant moindre que le noir non lavé et que j'ai fait jouer un rôle à l'oxygène actif comme intervenant dans les propriétés décolorantes. Précisément le noir qui oxyde moins, décolore moins.

Le coke, dont les propriétés oxydantes sont connues, qui brûle les matières organiques des eaux en les filtrant, colore le réactif, quoique avec moins d'intensité que le noir animal. Le charbon de bois n'a pas d'action sur le réactif préparé comme nous l'avons dit.

Quelques gouttes d'eau oxygénée, ajoutées à 10 centimètres cubes du réactif le colorent à froid en bleu intense, au bout de quelques minutes.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. 5, p. 293; 1891.
(2) *Bull. de la Soc. chim.* et *Journal de Ph. et de Chim.*, 1890.

Mais de toutes les actions, celle du noir de platine est la plus énergique. Il suffit d'un milligramme de noir de platine, ajouté à 10 centimètres cubes du réactif pour colorer ce dernier en bleu, par agitation. Nous conseillons toutefois de préparer le réactif en additionnant les 10 centimètres cubes d'alcool à 1 0/0 de base, non plus de 10 gouttes d'ammoniaque, mais de 20 gouttes. La quantité de noir de platine intervenant est si faible que le liquide ne perd pas sa transparence, et que la filtration devient superflue pour mettre en évidence le liquide coloré.

L'ozone, aussi bien l'ozone électrique que celui provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum ou le permanganate de potassium, détermine, avec le réactif, une coloration brune très distincte.

En résumé, la métaphénylène-diamine employée comme nous le conseillons, permet de mettre en évidence dans un cours l'analogie qui existe entre l'oxygène actif des noirs à décolorer, du noir de platine et celui du peroxyde d'hydrogène, et les caractères particuliers et distincts de l'ozone. D'ailleurs, on sait que ce dernier est décomposé par les corps précédents, ce qui prouve que l'ozone O^3 renferme un atome d'oxygène dans un état dynamique différent de l'atome oxydant de H^2O^2 et l'oxygène des noirs.

La métaphénylène-diamine accuse ces différences, ce que ne font pas les paraphénylène-diamines méthylées de Wurster.

N° 90. — Sur une matière colorante violette dérivée de la morphine. Sur la formule de la pseudomorphine; par M. P. CAZENEUVE.

I. — L'action de la paranitrosodiméthylaniline soit sur les phénols, soit sur les amines aromatiques, qui aboutit, comme on le sait, à la formation des indophénols et des safranines, méritait d'être expérimentée sur la morphine et sur son éther méthylique, la codéine.

La fonction phénolique bien démontrée de la morphine, d'autre part la facilité avec laquelle elle s'oxyde, sont autant de circonstances rendant intéressante l'intervention de la paranitrosodiméthylaniline. L'intervention parallèle de cette dernière base sur la codéine, beaucoup moins oxydable que la morphine, et qui a perdu le caractère phénol, demandait également à être étudiée.

Cette dernière action fera l'objet d'une note spéciale.

La réaction précisément aboutit avec la morphine à la formation d'une matière colorante violette, qui n'est ni un indophénol ni une safranine, mais qui doit rentrer dans le groupe des azines ou des

indamines, ou constituer le type d'un groupe de colorants spéciaux.

Ajoutons que la nature de la pseudomorphine, qui a été l'objet de nombreuses controverses, est particulièrement éclairée par la composition de cette matière colorante.

Les conditions les plus favorables à la production de ce violet de morphine sont les suivantes : on fait bouillir pendant cent heures au réfrigérant ascendant, au sein de 500 grammes d'alcool méthylique ou éthylique, 7 grammes de morphine avec 5 grammes de chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline, soit sensiblement poids moléculaire pour poids moléculaire. La réaction est moins facile à conduire avec l'alcool méthylique, qui donne parfois de violents soubresauts.

La solution prend peu à peu une teinte rouge-brun. Un dépôt cristallin formé a été recueilli et mis à cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant. Il se présente sous forme de petites aiguilles verdâtres. Du sein du toluène, on obtient des paillettes vert-brunâtre. Ce corps se ramollit vers 220°. Il se colore en rouge avec l'acide chlorhydrique concentré.

Un dosage d'azote a donné 20.66 0/0.

Tous ces caractères coïncident avec ceux du tétraméthyldiamidoazobenzol, qui demande 20.80 0/0 d'azote, lequel a été signalé pour la première fois par MM. Barbier et Vignon dans leurs recherches sur la production de la diméthylphénosafranine avec la nitrosodiméthylaniline et l'aniline (1), et qui correspond à la formule :

$$\begin{array}{l} Az.C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ \| \\ Az.C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{array}.$$

Le liquide alcoolique, isolé de cet azoïque par filtration, est évaporé à siccité. On reprend par l'eau bouillante, qui prend une teinte violette très accentuée.

L'agitation avec l'alcool amylique de cette solution aqueuse démontre la présence d'un mélange d'une matière colorante violette, qui passe dans l'alcool amylique, et d'une matière colorante bleue, qui reste en solution dans l'eau.

La solution aqueuse violette, dont nous venons de signaler la nature complexe, est évaporée presque à sec ; elle est additionnée d'acide chlorhydrique, puis d'un excès de soude. Les matières colorantes se précipitent, surtout au sein du chlorure de sodium

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. **48**, p. 636; 1887.

formé. La morphine en excès reste soluble dans l'excès de soude. On reçoit sur un filtre le précipité, qu'on lave à l'eau alcaline. On fait sécher et on épuise par l'alcool amylique froid, qui dissout une matière colorante violette très riche et laisse le corps bleu. L'alcool évaporé donne la matière colorante pure.

En additionnant la solution amylique de son volume d'alcool à 93°, puis d'éther, et enfin d'une solution alcoolique de chlorure de platine, on précipite le chloroplatinate de la matière colorante.

Soumis à l'analyse, ce chloroplatinate m'a donné les résultats suivants :

Pour matière	0,4209
Pt	0,0961
Pour matière	0,5150
Az	0,0260

Soit en centièmes :

Pt	22.83
Az	5.04

La formule $PtCl^4.2HCl.Az\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^{17}H^{19}AzO^4\end{cases}$ exige :

Pt	22.98
Az	4.97

Ce chloroplatinate, comme la plupart des chloroplatinates alcaloïdiques, est insoluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther.

La matière colorante pure, d'après la composition de son chloroplatinate, correspond donc à la formule

$$Az\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^{17}H^{19}AzO^4\end{cases}.$$

Elle est amorphe, avec un aspect un peu mordoré. Elle se dissout en certaine proportion dans l'eau et est précipitée, comme beaucoup de colorants, par le sel marin. Elle est très soluble dans les alcools méthylique, éthylique et amylique, au sein desquels elle revêt une teinte dichroïque très marquée. Au sein de l'alcool amylique surtout, elle est rouge par réflexion et violette par transmission. Elle rappelle le groupe des fluorescéines. La solution aqueuse versée sur l'acide sulfurique concentré donne, comme celle des safranines, une zone verte, puis bleue, puis violette, indice de combinaisons polyacides.

indamines, ou constituer le type d'un groupe de colorants spéciaux.

Ajoutons que la nature de la pseudomorphine, qui a été l'objet de nombreuses controverses, est particulièrement éclairée par la composition de cette matière colorante.

Les conditions les plus favorables à la production de ce violet de morphine sont les suivantes : on fait bouillir pendant cent heures au réfrigérant ascendant, au sein de 500 grammes d'alcool méthylique ou éthylique, 7 grammes de morphine avec 5 grammes de chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline, soit sensiblement poids moléculaire pour poids moléculaire. La réaction est moins facile à conduire avec l'alcool méthylique, qui donne parfois de violents soubresauts.

La solution prend peu à peu une teinte rouge-brun. Un dépôt cristallin formé a été recueilli et mis à cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant. Il se présente sous forme de petites aiguilles verdâtres. Du sein du toluène, on obtient des paillettes vert-brunâtre. Ce corps se ramollit vers 220°. Il se colore en rouge avec l'acide chlorhydrique concentré.

Un dosage d'azote a donné 20.66 0/0.

Tous ces caractères coïncident avec ceux du tétraméthyldiamidoazobenzol, qui demande 20.80 0/0 d'azote, lequel a été signalé pour la première fois par MM. Barbier et Vignon dans leurs recherches sur la production de la diméthylphénosafranine avec la nitrosodiméthylaniline et l'aniline (1), et qui correspond à la formule :

$$\begin{array}{l} Az.C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ \| \\ Az.C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{array}.$$

Le liquide alcoolique, isolé de cet azoïque par filtration, est évaporé à siccité. On reprend par l'eau bouillante, qui prend une teinte violette très accentuée.

L'agitation avec l'alcool amylique de cette solution aqueuse démontre la présence d'un mélange d'une matière colorante violette, qui passe dans l'alcool amylique, et d'une matière colorante bleue, qui reste en solution dans l'eau.

La solution aqueuse violette, dont nous venons de signaler la nature complexe, est évaporée presque à sec ; elle est additionnée d'acide chlorhydrique, puis d'un excès de soude. Les matières colorantes se précipitent, surtout au sein du chlorure de sodium

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. **48**, p. 636; 1887.

formé. La morphine en excès reste soluble dans l'excès de soude. On reçoit sur un filtre le précipité, qu'on lave à l'eau alcaline. On fait sécher et on épuise par l'alcool amylique froid, qui dissout une matière colorante violette très riche et laisse le corps bleu. L'alcool évaporé donne la matière colorante pure.

En additionnant la solution amylique de son volume d'alcool à 93°, puis d'éther, et enfin d'une solution alcoolique de chlorure de platine, on précipite le chloroplatinate de la matière colorante.

Soumis à l'analyse, ce chloroplatinate m'a donné les résultats suivants :

Pour matière	0,4209
Pt	0,0961
Pour matière	0,5150
Az	0,0260

Soit en centièmes :

Pt	22.83
Az	5.04

La formule $PtCl^4.2HCl.Az\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^{17}H^{19}AzO^4\end{cases}$ exige :

Pt	22.98
Az	4.97

Ce chloroplatinate, comme la plupart des chloroplatinates alcaloïdiques, est insoluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther.

La matière colorante pure, d'après la composition de son chloroplatinate, correspond donc à la formule

$$Az\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^{17}H^{19}AzO^4\end{cases}.$$

Elle est amorphe, avec un aspect un peu mordoré. Elle se dissout en certaine proportion dans l'eau et est précipitée, comme beaucoup de colorants, par le sel marin. Elle est très soluble dans les alcools méthylique, éthylique et amylique, au sein desquels elle revêt une teinte dichroïque très marquée. Au sein de l'alcool amylique surtout, elle est rouge par réflexion et violette par transmission. Elle rappelle le groupe des fluorescéines. La solution aqueuse versée sur l'acide sulfurique concentré donne, comme celle des safranines, une zone verte, puis bleue, puis violette, indice de combinaisons polyacides.

Elle teint directement la laine, la soie, le fulmicoton. La teinte sur la soie a beaucoup d'éclat, mais elle s'altère à la lumière.

Ses facultés colorantes à l'égard des tissus animaux ont été étudiées par M. Vialleton, agrégé à la Faculté de Lyon. Ce violet de morphine se comporte comme le carmin aluné, c'est-à-dire teint assez bien les cellules et surtout les noyaux. Cependant le carmin aluné donne de meilleurs résultats. Il teint faiblement les microbes et ne paraît pas avoir des qualités électives sur tel ou tel, ce qui l'aurait rendu précieux en bactériologie (Lortet, Gabriel Roux).

M. Rigollot, chef des travaux à la Faculté des sciences de Lyon, a examiné une solution alcoolique étendue au spectrophotomètre de M. Gouy. Voici les fractions de lumière incidente constatées dans les diverses régions du spectre :

Longueurs d'onde.	Lumière transmise.	Longueurs d'onde.	Lumière transmise.
0μ670	0,80	0μ570	0,41
0,660	0,80	0,560	0,27
0,650	0,80	0,550	0,22
0,640	0,80	0,540	0,23
0,630	0,80	0,530	0,26
0,620	0,79	0,520	0,31
0,610	0,77	0,510	0,37
0,600	0,73	0,500	0,45
0,590	0,67	0,490	0,49
0,580	0,58	0,480	0,56

Tenant compte de la formation du tétraméthyldiamido-azobenzol par réaction de 2 molécules de paranitrosodiméthylaniline l'une sur l'autre, avec action réductrice, nous avons pensé augmenter les rendements de ce violet de morphine, qui sont assez faibles avec les proportions adoptées plus haut, en chauffant 3 molécules de paranitroso avec 2 molécules, soit sensiblement poids égaux des deux corps. 12 grammes de paranitroso et 12 grammes de morphine ont été ainsi chauffés deux cents heures au sein de 500 grammes d'alcool éthylique à 93°. Nous avons constaté une augmentation des rendements.

Une expérience faite en chauffant à 150° en tube scellé, pendant cinq heures, parties égales de morphine et de nitrosodiméthylaniline, au sein de l'alcool méthylique, a donné également le violet de morphine, mais moins brillant comme éclat. Il paraît souillé d'une substance étrangère.

Quelles sont maintenant les diverses phases de la réaction qui aboutit au violet de morphine, et quelle est la constitution probable de cette matière colorante ?

A côté du tétraméthyldiamido-azobenzol, il se forme plusieurs matières colorantes qui paraissent être des produits de réduction, avec condensation, de la paranitrosodiméthylaniline, et peut-être des combinaisons avec des dérivés de la morphine. Ces produits mériteraient une étude spéciale. Nous avons toujours constaté un excès de morphine inattaqué, qu'on isole en ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque à la solution alcaline provenant de la précipitation de la matière colorante et des lavages. Nous avons en vain cherché la pseudomorphine dans le liquide, malgré sa formation très probable. Mais, suivant nous, elle entre précisément dans la constitution de ces produits colorés secondaires que nous venons de signaler. Suivant toute probabilité, la pseudomorphine doit apparaître simultanément avec la formation du tétraméthyldiamido-azobenzol, suivant l'équation

$$2\left(\begin{matrix} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ | \\ AzO \end{matrix}\right) + 2(C^{17}H^{19}AzO^3) = \begin{matrix} Az.C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ \| \\ Az.C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{matrix} + 2(C^{17}H^{17}AzO^3,H^2O).$$

La pseudomorphine doit subir ensuite une transformation ou contracter telle combinaison que nous n'avons pas isolée, puisqu'on ne la rencontre pas à l'état libre.

De toute façon, la formation du violet de morphine, qui ne constitue qu'une des faces d'une réaction complexe, vu le faible rendement, s'effectue d'après l'équation simple suivante :

$$\begin{matrix} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ | \\ AzO \end{matrix} + C^{17}H^{19}AzO^3 = Az\left\langle\begin{matrix} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^{17}H^{19}AzO^4 \end{matrix}\right. .$$

Quelle est la constitution et la nature probable de cette matière colorante ?

La morphine est une base tertiaire à fonction complexe, qui possède un groupement alcoolique et un groupement phénolique. Comme base tertiaire, sa réaction avec la paranitrosodiméthylaniline est faite pour surprendre. Des essais pratiqués avec les bases tertiaires prouvent que la paranitroso réagit difficilement. On peut songer au rôle de l'OH phénolique.

Depuis les travaux d'Horace Kœchlin sur les indophénols, on sait qu'on peut obtenir ce groupe de corps non seulement en oxydant un mélange de paradiamines et de phénols mono- ou polyhydroxylés, mais encore en condensant la paranitrosodiméthylaniline avec les phénols. Et il est démontré qu'un azote de la molécule diamine se soude à l'oxygène du phénol. Ils sont tous calqués sur le type quinone-anilide, qui est le corps dérivé du phénol or-

dinaire, et qui se dédouble en présence d'un excès d'acide minéral en 1 molécule de base et 1 molécule de quinone :

$$Az\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^4.O.\end{cases}$$

Nous devons rejeter l'hypothèse de cette constitution pour le violet de morphine, en nous basant sur les considérations suivantes :

La codéine ou éther méthylique du groupe phénolique de la morphine donne également un violet, différent de celui de la morphine. La soudure de l'azote à l'oxygène phénolique n'est possible qu'en admettant la formation d'alcool méthylique par saponification. Encore faudrait-il obtenir un violet identique à celui de la morphine. Or la composition de ce violet, comme nous le verrons dans une étude spéciale, coïncide avec celle d'un homologue supérieur, sans élimination du groupe méthyle.

On peut encore supposer que ce violet de morphine est comparable au vert de Bindschedler ou à la diméthylamidodiphénylimide

$$Az\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.AzH\end{cases}.$$

Elle serait donc une indamine de la formule

$$Az\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^{17}H^{19}AzO^4\end{cases}.$$

En réalité, la constitution de ce violet de morphine ne peut être éclairée que par la constitution de la morphine elle-même et par l'interprétation de l'oxydabilité de cette dernière et de l'instabilité de 2 atomes d'hydrogène. La connaissance de la soudure de ces 2 atomes d'hydrogène indiquera le point de la soudure du résidu de la diméthylphénylène-diamine :

$$Az\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\ \end{cases}.$$

Quelle que soit la constitution de ce violet, il nous paraît éclairer la nature de la pseudomorphine. Si on admet les conclusions de Hesse sur la pseudomorphine, qui est pour lui un produit de déshydrogénation de la morphine, le violet de morphine aurait pour formule

$$Az\begin{cases}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^{17}H^{17}AzO^3.H^2O\end{cases}.$$

Hesse admet en effet que la morphine oxydée (oxymorphine), à laquelle M. Schutzenberger avait attribué la formule $C^{17}H^{19}AzO^4$, est en réalité $C^{17}H^{17}AzO^3.H^2O$, dont la molécule d'eau s'élimine à 130° seulement.

En chauffant la matière colorante à 130°, nous ne sommes pas parvenu à la modifier.

Il est difficile d'admettre que cette molécule d'eau ne joue pas un rôle différent de l'eau de cristallisation.

Un fait important ressort clairement toutefois de la nature de cette matière colorante, c'est que 2 molécules de morphine n'interviennent pas dans la réaction pour donner deux groupements de morphine unis au résidu de la paranitrosodiméthylauiline.

Or, on se rappelle les conclusions de Polstorff, qui envisage la pseudomorphine comme répondant à la formule $(C^{17}H^{18}AzO^3)^2$. 2 molécules de morphine en s'oxydant s'uniraient avec perte d'une d'hydrogène pour chaque molécule.

La nitrosodiméthylaniline aurait dû donner, dans ce cas-là, soit une safranine avec une déshydrogénation plus avancée, soit un corps à part, de l'expression

$$Az\begin{cases} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^{17}H^{18}AzO^3 \\ C^{17}H^{18}AzO^3 \end{cases}.$$

La formule de ce violet infirme la formule de Polstorff pour la pseudomorphine.

Ajoutons que ce violet de morphine est la première matière colorante vraie dérivée d'un alcaloïde naturel. Le bleu de morphine de MM. Chastaing et Barillot (1) ne paraît pas être une matière colorante proprement dite.

Cette matière colorante est de plus liée au phénanthrène, puisque la morphine paraît construite sur le noyau phénanthrénique. C'est encore un point digne d'être noté.

N° 91. — Sur les dérivés hydrazoniques de la β-naphtoquinone ; par MM. E. NOELTING et E. GRANDMOUGIN.

Peu de questions en chimie organique ont donné lieu dans ces derniers temps à plus de controverses que la constitution des dérivés azoïques du β-naphtol et de leurs isomères les hydrazones de la β-naphtoquinone.

(1) *Comptes rendus*, t. 103, p. 1012.

Actuellement encore on hésite entre la formule azoïque :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}OH & (2)\\ Az=AzC^{6}H^{5} & (1)\end{cases} \quad \text{et} \quad C^{10}H^{6}\begin{cases}OH & (1)\\ Az=AzC^{6}H^{5} & (2)\end{cases}$$

Benzène-azo-β-naphtol. Phénylhydrazone de la β-naphtoquinone.

et la formule hydrazonique :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}O & (2)\\ Az-Az\begin{cases}C^{6}H^{5} & (1)\\ H\end{cases}\end{cases} \quad \text{et} \quad C^{10}H^{6}\begin{cases}O & (1)\\ Az-Az\begin{cases}H & (2)\\ C^{6}H^{5}\end{cases}\end{cases}$$

Les deux séries de formules ont leurs partisans et leurs détracteurs, et de nombreux travaux ont été faits pour décider entre elles, sans qu'actuellement on puisse regarder la question comme tranchée.

Les colorants dérivant de l'hydrazone de la β-naphtoquinone, spécialement le dérivé sulfonique de celle-ci, que nous décrivons plus loin et qui est l'isomère des orangés I et II du commerce, ont tous les caractères des combinaisons azoïques, et c'est leur étude qui nous a conduit à supposer que l'hydrazone de la β-naphtoquinone était un dérivé azoïque et non une hydrazone. Ce dérivé sulfoné est un vrai ponceau se distinguant nettement des orangés I et II.

Or, aucune hydrazone préparée jusqu'ici n'était un colorant rouge, même les dihydrazones, les osazones, étaient tout au plus des orangés.

Nous avons essayé de réunir d'autres faits pour appuyer notre manière de voir.

Voici quelques résultats qui, nous semble-t-il, parlent beaucoup en faveur de la formule azoïque.

Si le produit de réaction de la phénylhydrazine sur la β-naphtoquinone est une hydrazone, elle ne doit plus réagir avec le chlorure de diazobenzol ; si au contraire elle est un dérivé orthooxyazoïque, par l'action du chlorure de diazobenzol elle doit donner un dérivé disazoïque de l'α-naphtol, identique avec celui qu'a obtenu Krohn[1] par l'action de deux molécules de chlorure de diazobenzol sur l'α-naphtol et qui est :

$$C^{10}H^{5}\begin{cases}OH & (1)\\ (Az=AzC^{6}H^{5}) & (2.4)\end{cases}.$$

C'est en effet ce qui a lieu.

Phénylhydrazone de la β-naphtoquinone, orthophénylazo-α-

(1) *D, ch. G.*, t. **21**, p. 3240.

naphtol. — Nous avons préparé ce composé de la même manière que Zincke et Bindewald (1), mais en employant le moins d'acide acétique possible, tout au plus dix fois le poids de β-naphtoquinone. Le rendement laisse à désirer, il est d'environ 50 0/0 de la théorie. Le produit cristallisé une fois dans l'alcool est pur (point de fusion : 138° ; azote trouvé : 11.34 0/0, calculé : 11.29 0/0).

Le rendement est mauvais parce que la quinone oxyde une partie de la phénylhydrazine, probablement en benzine, en se réduisant elle-même en dinaphtyldihydroquinone :

$$\begin{array}{l} C^{10}H^5(OH)^2 \\ | \\ C^{10}H^5(OH)^2 \end{array}$$

qui cristallise en belles aiguilles blanches par dilution des eaux-mères acétiques en quantité assez considérable. Nous ne pouvons du reste que confirmer les indications de Zincke et Bindewald; nous ajouterons seulement que l'hydrazone, comme le benzène-azo-β-naphtol, peut être sublimée. On l'obtient alors en belles aiguilles orangé rouge à reflet métallique vert. Elle est insoluble dans l'alcali à froid; à chaud elle se dissout un peu, mais se reprécipite en grande partie par refroidissement. Par contre elle est facilement soluble dans la quantité théorique de méthylate ou d'éthylate de sodium. La solution rouge foncé ainsi obtenue ne précipite pas par addition d'eau, les acides en reprécipitent l'hydrazone.

La solution alcoolique contient évidemment le sel de sodium de l'hydrazone, qui selon qu'on admet la formule hydrazonique ou azoïque doit être :

$$C^{10}H^6 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown Az\text{-}Az \begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown Na \end{array} \end{array} \quad \text{ou} \quad C^{10}H^6 \begin{array}{l} \diagup ONa \\ \diagdown Az{=}Az\text{-}C^6H^5 \end{array}.$$

Nous avons essayé de trancher cette question en préparant l'éther éthylique. Si la formule hydrazonique est juste, on doit obtenir par réduction de l'amidonaphtol et de l'éthylaniline; dans le cas contraire, de l'aniline et un éther de l'amido-α-naphtol. L'expérience décida en faveur de cette dernière hypothèse. Par réduction nous n'obtînmes que de l'aniline, sans la moindre trace de monoéthylaniline.

On pourrait, il est vrai, expliquer ces faits aussi en admettant la

(1) *D. ch. G*, t. 17, p. 3026.

formule hydrazonique, mais on serait obligé alors d'avoir recours à des réactions bien forcées :

(1) $$C^{10}H^{6}\begin{cases}O\\ Az\text{-}Az<\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\ Na\end{matrix}\end{cases} + IC^{2}H^{5} = C^{10}H^{6}\begin{cases}OC^{2}H^{5}\\ Az\text{-}Az<\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\ Na\end{matrix}\\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; I\end{cases}$$

(2) $$C^{10}H^{6}\begin{cases}OC^{2}H^{5}\\ Az\text{-}Az<\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\ Na\end{matrix}\\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; I\end{cases} = NaI + C^{10}H^{6}\begin{cases}OC^{2}H^{5}\\ Az{=}AzC^{6}H^{5}\end{cases}$$

Transformation du β-benzène-azo-α-naphtol (hydrazone de la β-naphtoquinone) en benzène-disazo-α-naphtol. — Elle ne peut guère s'effectuer de la façon habituelle en solution alcaline aqueuse à cause du peu de solubilité de l'hydrazone dans les alcalis aqueux. Par contre elle a lieu nettement et presque quantitativement lorsqu'on dissout l'hydrazone dans un léger excès d'éthylate de sodium et qu'on ajoute à cette solution alcoolique alcaline refroidie la quantité nécessaire de chlorure de diazobenzol préparé de la façon habituelle. On laisse reposer une nuit. Le disazo formé se sépare complètement et est filtré. La solution faiblement rouge découlant du précipité contient à peine une trace d'hydrazone.

Le disazo-α-naphtol, bien lavé et séché, est recristallisé dans un mélange de chloroforme et d'alcool. Par refroidissement il se sépare en fines aiguilles brunes à reflet métallique vert.

L'analyse du composé donna les résultats suivants :

	Calculé pour $C^{10}H^{6}\begin{cases}OH\\ (Az{=}AzC^{6}H^{5})^{2}\end{cases}$	Trouvé.
C	75.00	75.14
H	4.54	4.66
Az	15.9	15.82

Il est identique avec celui que C. Krohn (1) a préparé autrefois dans notre laboratoire par l'action de deux molécules de chlorure de diazobenzol sur l'α-naphtol; il présente le même aspect, les mêmes conditions de solubilité ; comme le produit de Krohn, il se dissout en vert gris dans l'acide sulfurique concentré, coloration qui par un peu d'eau passe d'abord au bleu, et qui par plus d'eau devient rouge, en même temps que le produit se reprécipite inaltéré en flocons rouges. Krohn indique comme point de fusion 183° avec dégagement de gaz, tandis que notre produit ne se décomposait

(1) *D. ch. G.*, t. **21**, p. 3240.

qu'à 193°. Par recristallisation du produit de Krohn, nous avons obtenu le même point de fusion et de décomposition 193°, qui doit être regardé comme exact.

Le dérivé disazoïque se dissout à peine dans les alcalis chauds ou l'hydrate de baryum et s'en sépare complètement à froid; par contre il se dissout facilement dans l'éthylate de sodium, mais en est reprécipité par l'eau.

Pour confirmer encore l'identité de notre disazo avec celui de Krohn, nous avons préparé avec les deux produits les dérivés acétyliques, éthyliques et méthyliques.

L'*acétyl-disazo-α-naphtol* $C^{10}H^5 \begin{cases} OCOCH^3 \\ (Az=AzC^6H^5)^2 \end{cases}$ s'obtient en chauffant au réfrigérant à reflux le dérivé disazoïque avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude fondu jusqu'à ce que la couleur primitivement rouge soit passée au jaune, ce qui demande d'une à deux heures. On verse dans l'eau, le précipité primitivement amorphe devient bientôt cristallin et est recristallisé dans l'alcool, dans lequel il se dissout assez facilement à chaud. On obtient ainsi le dérivé acétylique en splendides lamelles prismatiques brunes, à reflet métallique, fusibles de 159 à 160°, et se décomposant au-dessus de 200° avec dégagement de gaz. Il se dissout en vert dans l'acide sulfurique concentré.

Les analyses confirment la composition présumée, l'analyse I a été faite avec le dérivé acétylique du disazo-α-naphtol de Krohn, l'analyse II avec un produit provenant de la transformation de l'hydrazone :

	Calculé pour $C^{10}H^5 \begin{cases} OCOCH^3 \\ (Az=AzC^6H^5)^2 \end{cases}$	Trouvé. I	Trouvé. II
C.....	73.09	73.29	»
H.....	4.56	4.65	»
Az.....	14.21	14.31	13.92

L'*éther éthylique du disazo-α-naphtol* $C^{10}H^5 \begin{cases} OC^2H^5 \\ (Az = AzC^6H^5)^2 \end{cases}$ s'obtient en laissant en contact à froid une solution du disazo-α-naphtol dans l'éthylate de soude avec un excès d'iodure d'éthyle en vase clos pendant quelques semaines. Une partie du disazo se sépare inaltéré, il est filtré et la solution évaporée. Les lamelles brun violet à reflet métallique qui restent sont lavées à l'eau pour enlever l'iodure de sodium et ensuite recristallisées dans l'alcool. La solution alccoolique brun foncé reste facilement en sursaturation, en l'agitant fortement elle cristallise et l'éther l'en sépare

alors en aiguilles rouge brunâtre, groupées en rosettes, fusibles à 121.

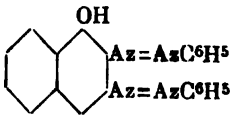
	Calculé pour $C^{10}H^5 \begin{cases} OC^6H^5 \\ (Az=AzC^6H^5)^2 \end{cases}$	Trouvé.
Az.....	14.73	14.93

L'*éther méthylique du disazo-α-naphtol.* $C^{10}H^5 \begin{cases} OCH^3 \\ (Az=AzC^6H^5)^2 \end{cases}$ s'obtient de la même manière, mais avec un mauvais rendement.

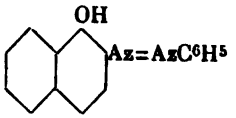
Recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, il forme de magnifiques aiguilles brun noir, à reflet métallique, fusibles à 123°.

	Calculé pour $C^{10}H^5 \begin{cases} OCH^3 \\ (Az=AzC^6H^5)^2 \end{cases}$	Trouvé.
Az.....	15.3	15.62

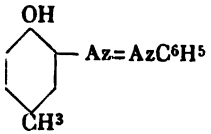
Krohn (*loc. cit.*) a trouvé que le disazo-α-naphtol possède avec certitude la constitution :



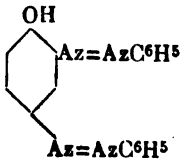
L'hydrazone de la β-naphtoquinone doit donc être un dérivé orthoazoïque :



Cette formule explique ses faibles propriétés acides, car le benzène-azo-paracrésylol :

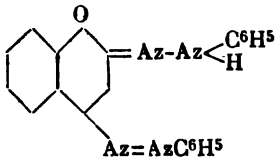


et le benzène-disazo-phénol :



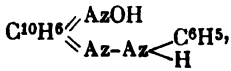
ne se dissolvent aussi qu'en traces dans les alcalis aqueux.

En attribuant au disazo-α-naphtol de Krohn la formule hydrazonique :



I faudrait aussi considérer le benzène azoparacrésylol comme une hydrazone, ce qui ne correspond pas du tout à la façon de se comporter de ses éthers (1).

Mentionnons enfin que nous avons fait réagir dans les conditions les plus variées l'hydroxylamine ou ses sels sur l'hydrazone de la β-naphtoquinone. Si le corps était vraiment une hydrazone, il devrait réagir avec l'hydroxylamine pour donner une oxime :



produit dont nous n'avons jamais pu constater la formation.

En chauffant toute une semaine notre hydrazone avec du chlorhydrate ou de l'acétate d'hydroxylamine en solution alcoolique, elle n'est pas altérée, même en tube scellé, vers 100°; au-dessus de 130°, il y a décomposition et formation de goudron.

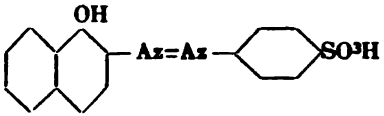
(Mulhouse, École de chimie.)

92. — Sur quelques dérivés orthooxy-azoïques de l'α-naphtol hydrazones de la β-naphtoquinone); par MM. E. NOELTING et E. GRANDMOUGIN.

Dans cette note nous allons décrire quelques colorants orthooxy-azoïques de l'α-naphtol que nous avons préparés pour les comparer aux dérivés parazoïques de celui-ci. Conformément au résultat obtenu dans le travail précédent, à savoir que les hydrazones de la β-naphtoquinone sont des dérivés orthooxy-azoïques, nous avons constaté, au point de vue tinctorial, la plus grande analogie entre les dérivés orthooxy-azoïques obtenus par l'action d'un diazo sur un naphtol substitué en para et nos dérivés de la β-naphtoquinone ; ce sont des colorants rouges, de vrais ponceaux, tandis que leurs isomères de la parasérie sont des colorants bruns plus ou moins jaunâtres.

(1) NOELTING et WERNER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 4, p. 798.

Le *parasulfobenzène-azo-α-naphtol :*



s'obtient en suspendant 1 molécule de β-naphtoquinone dans environ 10 fois son poids d'acide acétique cristallisable et en ajoutant à froid 1 molécule de parahydrazinosulfonate de soude en solution aqueuse concentrée. On laisse reposer vingt-quatre heures en agitant de temps en temps. On filtre le précipité rouge formé, qui est le sel de sodium du nouveau composé. Le rendement n'est pas très satisfaisant, environ le poids de la β-naphtoquinone employée, une partie restant dans les eaux-mères acétiques, et une autre partie étant décomposée, comme dans la préparation de l'hydrazone simple. Ce sel de sodium est peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante; il y cristallise par refroidissement en beaux prismes rouges anhydres, ne perdant pas de leur poids lorsqu'on les chauffe à 200°.

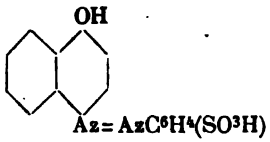
L'analyse donna les résultats suivants :

	Calculé pour $C^{10}H^{6}\begin{cases}OH\\Az=Az\text{-}C^{6}H^{4}SO^{3}H\end{cases}$	Trouvé.
Az	8.0	7.46
S	9.14	9.61
Na	6.57	6.47

L'acide libre cristallise par refroidissement d'une solution chaude du sel de sodium additionnée d'acide.

En bain acide notre dérivé azoïque donne sur laine et sur soie un beau ponceau.

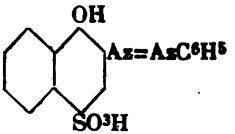
Il est isomère avec l'orangé I (obtenu par l'action de l'acide sulfanilique diazoté sur l'α-naphtol) :



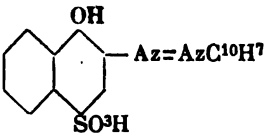
que l'on peut aussi obtenir au moyen de l'acide hydrazinosulfonique et de l'α-naphtoquinone.

En général, les dérivés orthooxy-azoïques de l'α-naphtol sont rouges; les dérivés para, jaune brun.

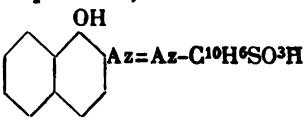
Le dérivé azoïque :



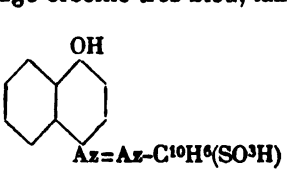
est aussi un ponceau ; le dérivé



obtenu avec l'α-naphtylamine est un rouge vineux; celui fourni par la β-naphtylamine, un ponceau ; le dérivé

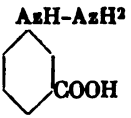


préparé avec la β-naphtoquinone et l'hydrazine de l'acide naphtionique, et cristallisant dans l'eau bouillante en petits cristaux miroitants, est un rouge orseille très bleu, tandis que :



(acide diazonaphtionique et α-naphtol) est un brun. (Brun solide de la *Anilin.-u. Soda Badische fabrik*, brevet allemand du 12 mars 1878.)

Nous avons fait réagir encore l'hydrazine de l'acide métamidobenzoïque :



sur la β-naphtoquinone.

L'hydrazine de l'acide métamidobenzoïque peut s'obtenir soit par la méthode au sulfite (1), soit par celle au chlorure stanneux, qui donne d'assez bons résultats.

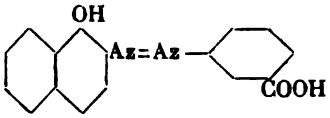
(1) Griess, *D. chem. G.*, t. 9, p. 1657. — A. Roder, *Ann. Chim. Pharm.*, t. 236, p. 164.

Il est important d'avoir une hydrazine pure, sans quoi le produit devient brun sale, et il est presque impossible de le purifier.

Remarquons que cet acide hydrazinobenzoïque est, même lorsqu'il est assez pur, très décomposable.

On suspend la β-naphtoquinone dans 10 à 15 fois son poids d'acide acétique cristallisable et l'on ajoute à froid la quantité nécessaire de chlorhydrate d'acide hydrazinobenzoïque délayé dans un peu d'eau. Le produit orange formé est filtré après vingt-quatre heures. Rendement 75 0/0 de la théorie.

L'hydrazone obtenue :



forme une poudre rouge insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques et dans l'hydrate de baryum en rouge foncé.

Elle se dissout en rouge brun dans l'acide sulfurique concentré, une petite quantité d'eau fait virer cette solution au rouge, un excès en précipite le produit inaltéré.

Dans les dissolvants usuels, l'hydrazone est peu soluble à froid, plus facilement à chaud ; pour l'analyse, elle fut recristallisée dans l'aniline, dont elle se sépare sous forme d'un amas de fines aiguilles rouges qui furent débarrassées de l'excès d'aniline par lavage à l'acide dilué ou par recristallisation dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en lamelles brunissant au-dessus de 200°, et se décomposant vers 260°, avec dégagement de gaz.

L'analyse donna le résultat suivant :

	Calculé pour $C^{10}H^6 \begin{cases} OH \\ Az=AzC^6H^4COOH \end{cases}$	Trouvé.
C	69.86	70.32
H	4 11	4.36
Az	9.59	9.77

Le produit teint la soie et la laine en rouge bleuâtre; il tire aussi sur coton mordancé en chrome, grâce au groupe carboxyle qu'il contient.

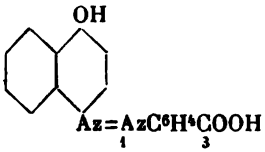
Son dérivé acétylique $C^{10}H^6 \begin{cases} OCOCH^3 \\ Az=C^6H^4COOH, \end{cases}$ obtenu par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude fondu, se dissout facilement dans l'alcool, peu dans le benzène et l'acide acétique.

Le benzène le fournit en masses cristallines jaune orangé ou plus rarement en aiguilles jaune orangé, fusibles vers 210°, et se ramollissant un peu avant cette température.

Il se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré ; les alcalis le désacétylent facilement.

	Calculé pour $C^{10}H^6 \begin{cases} OC^2H^3O \\ Az=AzC^6H^4COOH \end{cases}$	Trouvé.
C	68.26	67.88
H	4.19	4.52
Az	8.38	8.68

Le dérivé isomérique de la parasérie



s'obtient facilement en faisant réagir l'acide métamido-benzoïque diazoté sur l'α-naphtol. Le produit de la réaction est purifié par dissolution dans la baryte caustique et reprécipitation par un acide; il forme après dessiccation une poudre noirâtre à reflet métallique, qui n'a pu être obtenue à l'état cristallisé. Elle se dissout facilement dans l'alcool et l'aniline en brun, mais est insoluble dans le chloroforme et le benzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est bleu violacé, par dilution elle passe au rouge. La laine et la soie sont teintes en brun en bain acide, le coton chromé se teint de même, mais en bain neutre.

Les dérivés carboxylés de l'ortho- et de la parasérie de l'α-naphtol montrent donc les mêmes différences caractéristiques dans la nuance que les dérivés sulfonés de ces deux séries.

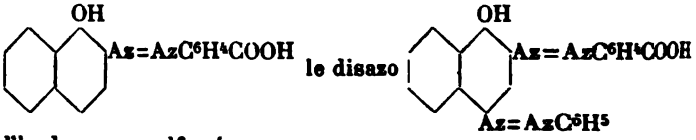
(Mulhouse, École de chimie.)

N° 93. — Sur une transposition lors de la formation de dérivés disazoïques de l'α-naphtol; par MM. E. NOELTING et E. GRANDMOUGIN.

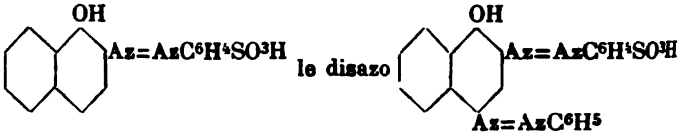
Dans le premier des travaux précédents, nous avons montré que, par l'action du chlorure de diazobenzène sur l'hydrazone de la β-naphtoquinone, il se formait le benzène-disazo-α-naphtol identique avec celui obtenu par l'action du chlorure de diazobenzène sur le parabenzène-α-naphtol $C^6H^5Az = Az-C^{10}H^6(OH)$.

Nous avons aussi voulu comparer les produits obtenus par action du chlorure de diazobenzol sur les hydrazines de la β-naphtoquinone dérivées de l'hydrazine sulfanilique et de l'hydrazine de l'acide métamidobenzoïque, avec ceux qui se forment par l'action des acides sulfanilique et métamidobenzoïques diazoté sur le phénylazo-α-naphtol. Il était à prévoir que ces produits seraient identiques; mais il n'en est point ainsi.

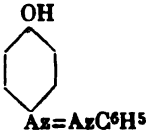
Tandis que, dans le premier cas, les hydrazones réagissent normalement avec le chlorure de diazobenzol pour donner l'hydrazone carboxylique :



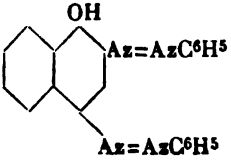
et l'hydrazone sulfonée :



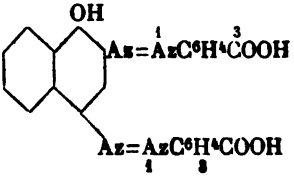
dans le deuxième cas, lors de l'action des acides métamidobenzoïque ou sulfanilique diazotés sur le benzène-azo-α-naphtol



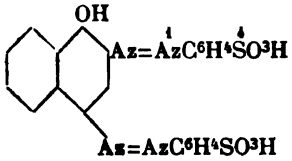
il se forme, par suite d'une transposition curieuse, dans les deux cas du benzène-disazo-α-naphtol



et à côté le benzène-disazo-α-naphtol dicarboxylique



ou du benzène-disazo-α-naphtol disulfonique



I. *Action du chlorure de diazobenzène sur les hydrazines carboxylique et sulfonique de la β-naphtoquinone.* — On additionne une solution alcaline de 1 molécule d'hydrazone carboxylique de la β-naphtoquinone de 1 molécule de chlorure de diazobenzène.

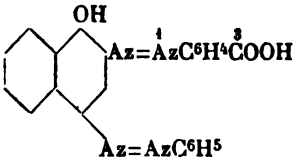
La solution rouge orangé passe au brun; on termine la copulation en chauffant au bain-marie. Après refroidissement, on précipite par un acide.

Le produit ainsi obtenu est peu soluble dans les dissolvants usuels, plus facilement dans l'aniline. Il fut recristallisé une première fois dans ce dissolvant, et ensuite pour l'analyse encore dans l'alcool.

On l'obtient ainsi sous forme d'une poudre brune qui apparaît sous le microscope comme un amas de fines aiguilles.

Le produit noircit vers 200° et se décompose avec dégagement de gaz vers 245-246°.

D'après sa formation, sa constitution doit être :



Sa composition, qui fut vérifiée par l'analyse :

	Calculé pour $C^{26}H^{16}Az^4O$.	Trouvé.
Az.....	14.14	14.05

Ce composé ne possède que des propriétés acides faibles; il se dissout à chaud dans les alcalis caustiques et la baryte, mais se sépare en majeure partie par refroidissement.

Son pouvoir colorant est peu considérable vu sa faible solubilité.

Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est, comme celle de tous les dérivés disazoïques de l'α-naphtol, d'un vert légèrement gris, elle passe avec peu d'eau d'abord au vert bleu; un excès d'eau reprécipite le produit primitif.

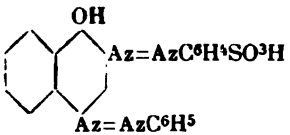
Par ébullition avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, il fournit un dérivé acétylique, qui cristallise dans le benzène, dans lequel il est peu soluble, en fines aiguilles jaunes, brunissant vers 200° et se décomposant vers 229 à 230°.

Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est verte.

	Calculé pour $C^{16}H^{11}\left\{\begin{array}{l}OCOCH^3\\ Az=AzC^6H^4COOH\\ Az=AzC^6H^5\end{array}\right.$.	Trouvé.
Az.....	12.78	12.87

II. — On obtient d'une façon analogue le produit de réaction du chlorure de diazobenzol sur l'hydrazone sulfonée de la β-naphtoquinone.

La solution alcaline, primitivement rouge, passe après addition du chlorure de diazobenzol au brun rouge; la copulation est achevée en chauffant au bain-marie. Par refroidissement, le sel de sodium du dérivé disazoïque



se sépare en masse gélatineuse difficile à filtrer. En acidifiant, l'acide se précipite ; il est brun rougeâtre, amorphe, peu soluble dans l'eau froide, très facilement dans l'eau bouillante. Sa solution teint la laine et la soie en grenat brun.

Nous renonçâmes à en faire l'analyse, la composition ne pouvant être que celle exprimée par la formule ci-dessus.

Action de l'acide sulfanilique diazoté sur le benzène-azo-α-naphtol. — Le *benzène-azo-α-naphtol* a été déjà étudié par Typke (1), Liebermann (2), ainsi que par Zincke et Bindewald (3); ces deux derniers auteurs ont prouvé qu'il était identique avec l'hydrazone de l'α-naphtoquinone.

On l'obtient très facilement par l'action de 1 molécule de chlorure de diazobenzène sur une solution d'α-naphtol dans 2 molécules de soude caustique.

En même temps que le monazo, il se forme toujours, ce qui jusqu'ici n'avait jamais été mentionné, une quantité notable de

(1) *D. ch. G.*, t. **10**, p. 1580.
(2) *Ibid.*, t. **16**, p. 2858.
(3) *Ibid.*, t. **17**, p. 3026.

benzène-disazo-α-naphtol, une quantité correspondante d'α-naphtol restant inattaquée. Si l'on emploie de l'α-naphtol commercial, qui contient un peu de β, on obtient naturellement encore du benzène-azo-β-naphtol.

Nous n'avons pas pu établir avec certitude s'il ne se formait pas aussi un peu d'orthobenzène-azo-α-naphtol dans la réaction. D'après notre opinion, celui-ci devrait être identique avec l'hydrazone de la β-naphtoquinone et nous aurions eu ainsi une preuve en plus pour cette formule. Mais, dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé, il ne semble pas s'en former.

En filtrant après copulation la solution alcaline, le benzène-disazo-α-naphtol et le benzène-azo-β-naphtol restent sur le filtre, on les lave à l'acide dilué et on les sèche. On traite ensuite au chloroforme bouillant et on précipite par l'alcool bouillant, le benzène-disazo-α-naphtol se sépare par refroidissement et est caractérisé par son point de fusion et ses propriétés. Les eaux-mères contiennent le benzène-azo-β-naphtol.

Comme nous disions plus haut, la proportion de produits insolubles dans l'alcali est notable; dans certains cas elle est égale à celle du monazo formé.

La solution alcaline séparée du disazo est acidifiée, le produit précipité est redissous dans la baryte, dans laquelle il se dissout presque sans résidu, la solution barytique est de nouveau rendue acide et le produit obtenu est enfin cristallisé dans l'alcool ou dans l'acide acétique. Le point de fusion est situé à 206° avec décomposition, comme l'ont indiqué Zincke et Bindewald (Liebermann avait trouvé 193°).

La pureté du produit fut encore vérifiée par une analyse :

	Calculé.	Trouvé.
Az.....	11.29	11.41

Tous les essais qui suivent furent faits avec ce produit pur.

Si l'on fait réagir 1 molécule d'acide sulfanilique diazoté sur une solution de benzène-azo-α-naphtol dans 2 molécules de soude caustique, que l'on termine la copulation en chauffant au bain-marie, on remarque qu'il se forme un composé insoluble dans l'alcali, qui peut être séparé par filtration, et la solution séparée du précipité est rouge brun.

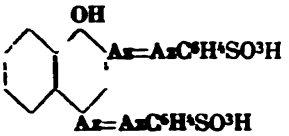
Le résidu resté sur le filtre est insoluble dans l'alcali, mais soluble dans le chloroforme bouillant; par addition d'alcool à cette solution, il se sépare en aiguilles brun noirâtre à reflet métallique,

fusibles à 193° avec dégagement de gaz et montrant toutes les réactions du benzène-disazo-α-naphtol.

L'analyse confirme ce résultat :

	Calculé pour $C^{10}H^{8}\begin{cases}OH\\(Az{=}AzC^{6}H^{5})^{2}\end{cases}$	Trouvé.
Az.....	15.9	15.73

Le composé qui reste dans la solution alcaline doit évidemment être le dérivé disulfoné du benzène-disazo-α-naphtol :

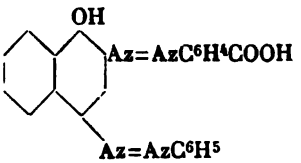


formé d'après l'équation :

$$2C^{10}H^{8}\begin{cases}OH\\Az{=}AzC^{6}H^{5}\end{cases} + 2C^{6}H^{4}\begin{cases}SO^{3}\\Az{=}Az\end{cases} = C^{10}H^{6}\begin{cases}OH\\Az{=}AzC^{6}H^{5})^{2}\end{cases} + C^{10}H^{8}\begin{cases}OH\\(Az{=}AzC^{6}H^{4}SO^{3}H)^{2}\end{cases}$$

Cet acide disulfoconjugué ne se sépare pas de sa solution alcaline par acidification, de telle sorte qu'il n'est pas facile de l'obtenir à l'état de pureté; nous nous sommes donc contentés de le teindre sur laine et sur soie et de comparer les nuances obtenues avec celles qu'on obtient en teignant le produit de réaction de 2 molécules d'acide sulfanilique diazoté sur l'α-naphtol; il y a identité complète des nuances.

Action de l'acide métamido-benzoïque diazoté sur le benzène-azo-α-naphtol. — La copulation s'effectue facilement, mais le produit formé n'est pas le composé disazoïque :



il se comporte comme un mélange de benzène-disazo-α-naphtol et de l'acide dicarboxylique de celui-ci.

La séparation de ces deux corps s'effectue facilement. Après avoir laissé réagir à froid pendant un certain temps l'acide métamido-benzoïque diazoté sur la solution alcaline du benzène-azo-α-naphtol, on termine la copulation à chaud; on acidifie ensuite et on filtre. La solution découle tout à fait incolore.

Le résidu, bien lavé et séché, est extrait au chloroforme. De la

solution chloroformique additionnée d'alcool se sépare, après un certain temps, du benzène-disazo-α-naphtol, qui fut caractérisé par ses propriétés et son analyse :

	Calculé pour $C^{10}H^5\begin{cases}OH\\(Az=AzC^6H^4)^2\end{cases}$.	Trouvé.
Az.....	15.9	15.53

Le produit qui reste après extraction du chloroforme se dissout facilement dans l'alcool bouillant, mais ne peut en être obtenu cristallisé. Il se dissout facilement dans la soude caustique en rouge.

Si l'on copule 2 molécules d'acide métamido-benzoïque diazoté avec l'α-naphtol on obtient le disazo

$$C^{10}H^5\begin{cases}OH\\(Az=AzC^6H^4COOH)^2,\end{cases}$$

qui se comporte tout à fait de même, mais qui n'a pas été non plus obtenu à l'état cristallin.

Le produit obtenu à côté du benzène-disazo-α-naphtol fut donc simplement dissous dans la soude et reprécipité par l'acide. On obtient ainsi un précipité rouge noirâtre qui, après dessiccation, montre un reflet métallique vert. Pulvérisé, il est plus rouge; chauffé, il noircit vers 250° et se décompose vers 264° avec dégagement de gaz.

L'analyse confirme la composition présumée

	Calculé pour $C^{10}H^5\begin{cases}OH\\(Az=AzC^6H^4COOH)^2\end{cases}$.	Trouvé.
Az.....	12.77	12.44

De plus ce produit est sûrement identique avec celui obtenu par l'action de 2 molécules d'acide métamido-benzoïque diazoté sur l'α-naphtol, ainsi que le montre l'étude comparative des deux substances.

Les propriétés tinctoriales ne sont guère remarquables; sur coton mordancé en chrome on obtient un rouge grisâtre assez faible; sur soie et laine en bain acide, un rouge violacé.

A ce que nous croyons, jusqu'ici aucune transposition de ce genre n'a été signalée lors de la formation de dérivés disazoïques.

Il y aurait peut-être un certain intérêt à poursuivre cette réaction encore dans d'autres cas et à examiner si elle est plus générale, et quelles sont les conditions dans lesquelles elle se produit.

(Mulhouse, École de chimie.)

N° 94. — Action du fluor sur le trifluorure de phosphore; par M. Henri MOISSAN.

Pour étudier l'action du fluor sur les différents corps gazeux nous avons employé un appareil entièrement construit en platine et en fluorine.

Il se compose d'un tube de platine de 15 centimètres de longueur, fermé par deux plaques de fluorine bien transparentes et portant latéralement trois petits tubes de platine. Deux de ces tubes à petit diamètre arrivent au milieu de l'appareil l'un en face l'autre. L'un d'eux amène le fluor, l'autre le gaz à étudier. Le troisième, petit tube de platine d'un diamètre un peu plus grand, permet la sortie du mélange gazeux et peut se rendre soit sur la cuve à eau, soit sur la cuve à mercure.

On commence par emplir tout l'appareil de gaz trifluorure de phosphore puis on fait arriver le fluor.

Aussitôt que le gaz fluor se trouve au contact du trifluorure de phosphore, il se produit une flamme jaune dont la température ne semble pas très élevée et le trifluorure se sature de fluor.

Si l'on recueille le mélange gazeux sur la cuve à mercure en continuant l'arrivée du fluor et du trifluorure de phosphore, on remarque de suite que le gaz fume abondamment à l'air, ce que ne produit pas le trifluorure.

Un volume de ce gaz traité par l'eau sur le mercure nous a donné les chiffres suivants :

	cc	
Sur mercure sec.....	18,2	10,6
Après eau.....	6,4	4,3
Après potasse.....	0,5	0,4

On remarque donc qu'une grande partie de ce gaz est de suite absorbable par l'eau, ce qui indique la formation du gaz pentafluorure de phosphore.

La résidu gazeux est entièrement absorbable par une solution de potasse, caractère que nous avons indiqué dans des recherches précédentes pour reconnaître le trifluorure de phosphore.

En résumé, sous l'action du fluor, le trifluorure de phosphore passe de suite à l'état de pentafluorure et la combinaison se produit avec flamme. Cette action est donc comparable à celle du chlore sur le trichlorure de phosphore.

N° 95. — Sur la place du fluor dans la classification des corps simples; par M. Henri MOISSAN.

Depuis longtemps le fluor a été rapproché de la famille du

chlore. Nous en trouvons des exemples aussi bien dans la classification des métalloïdes de Dumas que dans celle des corps simples de Mendéleieff.

D'après l'ensemble de ses propriétés, le fluor se place nettement en tête de la famille naturelle : fluor, chlore, brome et iode. Sa densité est normale. Il est coloré comme tous les corps simples de cette famille et sa couleur se rapproche beaucoup de celle du chlore, tout en étant plus affaiblie.

Un volume de fluor se combine à un volume d'hydrogène pour produire deux volumes d'acide fluorhydrique (1). Et l'acide fluorhydrique, obtenu dans ces conditions, se rapproche bien de l'acide chlorhydrique par son énergie et ses principales propriétés.

Le fluor fournit, avec les métalloïdes et les métaux, des combinaisons le plus souvent comparables aux composés chlorés. Au point de vue chimique, le parallélisme est très grand. Le fluorure de silicium Si^2Fl^4 et le chlorure de silicium Si^2Cl^4 ont une composition analogue. Nous avons démontré qu'il en est de même pour les fluorures et les chlorures de phosphore. Les composés

$$PhFl^3.PhFl^5.PhFl^3O^2,$$

répondent bien aux chlorures $PhCl^3.PhCl^5$ et $PhCl^3O^2$. Le chlore transforme le trichlorure de phosphore en pentachlorure et le fluor transforme le trifluorure en pentafluorure.

Les fluorures métalliques sont très souvent isomorphes des chlorures. Exemple : les fluorures alcalins et alcalino-terreux.

Nous indiquerons ici une nouvelle différence que nous avons remarquée entre l'action exercée par le fluor et le chlore sur les métalloïdes et les métaux. Lorsque le fluor se combine aux métalloïdes, il fournit des composés plus volatils que les composés correspondants chlorés. Au contraire, lorsqu'il s'unit aux métaux, il donne des produits dont le point de fusion est plus élevé que celui des chlorures correspondants. En un mot le chlorure métallique est plus facilement liquide que le fluorure. MM. Deville et Troost ont pu prendre à 350° la densité du chlorure d'aluminium (2), chlorure dont le point d'ébullition déterminé par MM. Friedel et Crafts (3) est compris entre 186° et 190°.

Le fluorure d'alluminium, au contraire, n'est pas volatil à cette température, et même au rouge, il ne produit pas de vapeurs.

(1) Gore, *Chem. News.*, t. **21**, p. 28, et t. **24**, p. 291.

(2) H. Deville et Troost, Mémoire sur les densités de vapeur à des températures très élevées (*Annales de chimie et de physique*, t. **58**, p. 257).

(3) Friedel et Crafts, *Comptes rendus*, t. **106**, p. 1764.

Le sesquichlorure de fer est facilement volatil au rouge sombre; le fluorure ferrique, à la même température, ne produit rien de semblable.

Le chlorure de sodium fournit déjà des vapeurs au rouge, tandis qu'à la même température, le fluorure ne se volatilise pas.

Ce fait ressort nettement de l'ensemble de nos études sur les composés fluorés. Nous le mettons en évidence dans les deux tableaux suivants qui donnent les points de fusion des fluorures et des chlorures métalliques, et les points d'ébullition des fluorures et des chlorures métalliques.

A la température ordinaire.

Trichlorure de phosphore.....	Liquide, bout à 78°
Pentachlorure de phosphore.....	Solide, bout vers 147°
Oxychlorure de phosphore.....	Liquide, bout à 107°,5
Chlorure de silicium.....	Liquide, bout à 59°
Chlorure de bore.....	Liquide, bout à 18°,5
Tétrachlorure de carbone.....	Liquide, bout à 78°
Chlorure de soufre.....	Liquide, bout à 139°

A la température ordinaire.

Trifluorure de phosphore (1).....	Gazeux
Pentafluorure de phosphore (2).....	Gazeux
Oxyfluorure de phosphore (3).....	Gazeux
Fluorure de silicium.....	Gazeux
Fluorure de bore.....	Gazeux
Tétrafluorure de carbone.....	Gazeux
Fluorure de soufre (4).....	Gazeux

Points de fusion de quelques chlorures métalliques.

Chlorure de potassium.....	738°
Chlorure de sodium.....	772°
Chlorure de rubidium.....	719°
Chlorure de calcium.....	719°
Chlorure de strontium.....	825°
Chlorure de lithium.....	598°
Chlorure d'argent.....	260°

(1) H. Moissan, Sur le trifluorure de phosphore (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **6**, p. 433).

(2) H. Moissan, Étude du pentafluorure de phosphore (*Comptes rendus*, t. **101**, p. 1490 et t. **103**).

(3) H. Moissan, Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore (*Comptes rendus*, t. **102**, p. 1245).

(4) H. Moissan, Sur l'isolement du fluor (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **12**).

Points de fusion de quelques fluorures métalliques.

Fluorure de potassium	789°
Fluorure de sodium	902°
Fluorure de rubidium	753°
Fluorure de calcium	902°
Fluorure de strontium	902°
Fluorure de lithium	801°
Fluorure d'argent	435°

Nous pouvons donc conclure qu'avec les métalloïdes le fluor produit des corps plus gazeux que les composés chlorés correspondants, tandis qu'avec les métaux, le fluor fournit des composés plus infusibles que les chlorures de même formule.

La combinaison du fluor avec l'hydrogène, l'acide fluorhydrique, se rapproche des composés métalliques. Son point d'ébulition est beaucoup plus élevé que celui du composé chloré correspondant. L'acide fluorhydrique bout à 19°,5, l'acide chlorhydrique gazeux à la température ordinaire bout vers — 80° (Faraday).

En même temps que ces analogies, il existe aussi des différences que nous rappellerons.

Le fluorure de calcium semble se rapprocher plutôt de l'oxyde de calcium que du chlorure. Le fluorure d'argent est très soluble dans l'eau, tandis que le chlorure et insoluble. Le chlorure d'aluminium se décompose au contact de l'eau ; le fluorure d'aluminium, au contraire, est insoluble et possède une grande stabilité. Enfin, les chaleurs de neutralisation de l'acide fluorhydrique par les oxydes métalliques, déterminées par M. Guntz, sont plus voisines des sulfates que des composés chlorés. De telle sorte que tout en se rapprochant certainement du chlore, le fluor semble conserver aussi quelque analogie éloignée avec l'oxygène.

L'action du fluor sur le charbon vient encore confirmer cette manière de voir. En effet, le charbon de bois, bien sec, brûle dans le fluor, comme il le fait dans l'oxygène, en produisant un corps gazeux qui est un fluorure de carbone.

Si l'on compare maintenant les séries similaires des composés organiques fluorés et chlorés, tels, par exemple, que les premiers éthers de la série grasse, on voit de suite que les propriétés de ces corps sont assez voisines, mais que les points d'ébullition des composés fluorés sont toujours beaucoup moins élevés.

Ces éthers sont doués d'une stabilité très grande ; ils se sapo-

nifient plus difficilement que les éthers chlorés. Les points d'ébullition de ces différents éthers sont les suivants :

Fluorure d'éthyle	— 32° (1)
Chlorure d'éthyle	+ 12°
Bromure d'éthyle	+ 38°,8
Iodure d'éthyle	+ 72°

Cette différence se continue d'ailleurs pour les points d'ébullition des autres composés de la même série ; elle est environ de 12° entre le fluor et le chlore. Enfin, lorsqu'on s'élève dans la série en partant du méthyle, on remarque que les éthers fluorés jusqu'au fluorure de butyle, sont gazeux ; le fluor en se substituant au chlore dans la molécule abaisse donc, et de beaucoup, le point d'ébullition.

Ces éthers composés sont donc comparables aux combinaisons du fluor avec les métalloïdes. Leurs points d'ébullition fournissent donc une preuve de plus pour placer le fluor en tête de la famille du chlore.

Nous ajouterons que l'action du fluor libre sur les composés organiques hydrogénés ne peut pas être comparée à celle du chlore. En effet, les réactions qui se font avec le fluor sont tellement violentes, qu'il ne se produit pas de composés intermédiaires et qu'on arrive le plus souvent aux produits ultimes tels que l'acide fluorhydrique et les fluorures de carbone.

Mais ce qui ressort avec évidence de toutes nos expériences, c'est l'activité chimique que possède ce nouveau corps simple. Il n'existe pas d'élément connu qui nous présente des réactions si énergiques.

En effet, le fluor se combine directement à l'hydrogène et au carbone sans l'intervention d'une énergie étrangère, ce qui ne se produit pas pour l'oxygène et le chlore. La chaleur de combinaison avec l'hydrogène (2), déterminée par M. Berthelot et l'auteur de ce mémoire, est supérieure à celle de tous les autres hydracides :

$Fl + H = HFl$ gaz	+ 37,6 cc
$Cl + H = HCl$ gaz	+ 22,0
$Br + H = HBr$ gaz	+ 14,5
$I + H = HI$ gaz	— 0,0

S'il était besoin d'un nouvel exemple pour démontrer cette

(1) H. Moissan, Recherches sur les propriétés et la préparation du fluorure d'éthyle (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. 19, p. 266).

(2) Berthelot et H. Moissan, *Comptes rendus*, t. 100, p. 209.

énergie, il suffirait de rappeler que le fluor décompose l'eau à la température ordinaire en fournissant de l'ozone assez concentré pour apparaître avec la belle couleur bleue indiquée par MM. Hautefeuille et Chappuis. Son action sur le silicium et les autres métalloïdes avait d'ailleurs été mise en évidence dans des recherches précédentes.

De tous les corps simples connus, le fluor est donc celui qui présente indiscutablement la plus grande énergie chimique.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du phénylmercaptide de sodium sur le bromure d'isobutylène ; R. OTTO (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1051). — Cette réaction a été étudiée par Bormann ; elle ne se fait pas suivant l'équation

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CBr\text{-}CH^2Br + 2C^6H^5SNa = 2NaBr + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CSC^6H^5\text{-}CH^2\text{-}SC^6H^5,$$

car il se produit de l'isobutylène et du disulfure de phényle ; on devra donc la représenter par

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CBr\text{-}CH^2Br + 2C^6H^5SNa = 2NaBr + (C^6H^5)^2S^2 + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C\text{-}CH^2.$$

Cette dernière équation semble représenter le cas général de l'action du thiophénate de sodium sur les dérivés halogénés. En effet, lorsque l'on fait réagir ce composé soit sur le bromure de triméthyléthylène $(CH^3)^2CBrCHBr(CH^3)$, soit même sur l'éther trichloracétique, on observe toujours la formation de disulfure de phényle. CH. C.

Nouveau mode de préparation de l'acide éthylsulfonique ; F. MAYER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 908). — Les modes de préparation de ce composé sont des plus laborieuses. Soit que l'on traite un corps renfermant $C^2H^5.S$, par un agent oxydant, soit que l'on décompose un sulfite alcalin par l'iodure d'éthyle, on rencontre toujours de nombreuses difficultés, dont il est facile de se rendre compte mais que l'on ne peut surmonter, et les rendements sont des plus mauvais.

Il n'en est plus de même lorsque l'on traite le sulfite de sodium par un sulfovinate alcalin; la réaction

$$C^2H^5SO^4Na + Na^2SO^3 = C^2H^5SO^3Na + Na^2SO^4,$$

permet d'obtenir des rendements théoriques.

On délaye 2 parties de sulfite de sodium cristallisé, dans leur poids d'eau et l'on ajoute 1 partie d'éthylsulfate de sodium. Le mélange est chauffé sous pression pendant 3 à 4 heures à 110-120°. Après refroidissement on sépare par filtration à la trompe le sulfate de sodium qui a cristallisé dans les tubes. Le sirop filtré est évaporé à sec et traité par l'alcool à 96° bouillant. Par refroidissement, l'éthylsulfonate de sodium cristallise soit en feuilles légères soit en aiguilles. Une nouvelle cristallisation permet de l'obtenir dans un état complet de pureté.

Ce sel cristallise avec une molécule d'eau, qu'il perd à 100°. Il se combine avec l'iodure de sodium en donnant un sel double $4C^2H^5SO^3Na.INa.H^2O$.

L'éthylsulfonate de baryum $(C^2H^5SO^3)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en aiguilles incolores et brillantes.

Enfin le chlorure $C^2H^5SO^2Cl$, que l'on obtient en traitant le sel de sodium par le pentachlorure de phosphore, constitue une huile lourde qui bout sans décomposition à 171-173°. C. CH.

Sur l'aluminium-méthyle; Fr. QUINCKE (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **3**, p. 164). — MM. Grunenwald et à sa suite Quincke n'arrivent pas au même résultat que MM. Louise et Roux. L'aluminium-méthyle dont ils se servent bout à 130°. C'est un liquide incolore cristallisable. La densité de vapeur a été prise à 140°. On a 3,924; or, Al^2M^6 exige 4,933; AlM^3, 2,491. Si près du point d'ébullition, la densité est encore de 20 0/0 plus faible que ne l'exige Al^2M^6. A plus forte raison, à des températures un peu plus élevées, doit-on avoir AlM^3.

Toutefois, dans ce cas, des mesures directes ne sont guère possibles. Elles correspondent à des corps décomposés.

Préparation et propriétés du fluorure de benzoyle; E. GUÉNEZ (*C. R.*, t. **111**, p. 681). — Un mélange équimoléculaire de fluorure d'argent et de chlorure de benzoyle est introduit dans un tube épais en verre vert, que l'on scelle et que l'on chauffe à 190° pendant six heures.

Après refroidissement, on ouvre la pointe pour laisser dégager un peu de fluorure de silicium qui se forme toujours, puis on étire

le tube en son milieu et on le courbe pour distiller le liquide qui imprègne le chlorure d'argent formé.

Le liquide ainsi obtenu contient du fluorure et du chlorure de benzoyle, même si le fluorure d'argent a été employé en excès. On le chauffe une seconde fois en tube scellé avec du nouveau fluorure d'argent.

Le fluorure de benzoyle est un liquide incolore, d'une odeur analogue à celle du chlorure de benzoyle, mais plus irritante ; la moindre trace de sa vapeur provoque le larmoiement.

Il bout à 145° et brûle facilement, avec une flamme fuligineuse bordée de bleu.

Il est plus dense que l'eau qui le décompose lentement à froid en acides fluorhydrique et benzoïque.

Le fluorure de benzoyle attaque rapidement le verre avec formation de fluorure de silicium, de fluorure de potassium et d'anhydride benzoïque.

L'analyse, qui conduit à la formule C^6H^5COFl, a été faite dans un tube de cuivre rouge, contenant une mélange d'oxyde de cuivre et d'oxyde de plomb.

Le fluor a été dosé à l'état de fluorure de calcium en décomposant d'abord le fluorure de benzoyle par la soude, neutralisant par l'acide acétique, et précipitant par l'acétate de calcium. P. A.

Synthèses avec l'uréthane sodée; Fr. KRAFT (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2785). — *Uréthane sodée.* — Selon l'observation antérieure de M. Hantzsch, le sodium se dissout aisément dans l'uréthane. La réaction s'accomplit à la température ordinaire en dissolvant l'uréthane dans l'éther absolu et ajoutant la quantité calculée de sodium. Le produit, lavé à l'éther et séché, est une masse blanche hygroscopique à réaction alcaline, régénérant l'uréthane sous l'action des acides étendus.

Méthyluréthane. — Ce corps s'obtient en chauffant à 110° en tube scellé le dérivé sodé avec de l'iodure de méthyle dissous dans l'éther, tant que le contenu du tube additionné d'eau donne une réaction alcaline. La solution éthérée, séchée et fractionnée, donne une portion importante vers 170°, et vers 180° il distille de l'uréthane régénérée.

La méthyluréthane bout à 170°. Le rendement est d'environ 30 0/0 de la quantité théorique.

Uréthane sodée et chloracétate d'éthyle. — La réaction s'effectue comme dans le cas précédent; mais on n'a pu isoler l'éther formé ni par cristallisation ni par distillation.

Uréthane sodée et chloroxycarbonate d'éthyle. — Les deux corps dilués dans l'éther absolu réagissent vivement à la température ordinaire. L'éther est lavé à l'eau, séché et fractionné. La portion principale passe vers 210°-215 sous forme d'une huile lourde, qui se prend par le repos en une masse cristalline fusible à 50°, moins soluble que l'uréthane dans l'eau froide, qui l'abandonne sous forme d'une huile lourde. Ce corps répond à la formule

$$AzH<\begin{matrix}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{matrix}.$$

Résultat vérifié par l'analyse. L. P.

Action du pentachlorure de phosphore sur l'oxyazobenzine ; K. HEUMANN et **R. PAGANINI** (*D. ch. G.*, t. **23**. p. 3550). — En chauffant au bain-marie parties égales d'oxyazobenzine et de pentachlorure de phosphore tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique et qu'une ne donne plus de forte coloration jaune, les auteurs ont obtenu deux composés, dont l'un, plus difficilement soluble et fusible à 148°, est constitué par l'*éther phosphorique de l'oxyazobenzine* $O=P(OC^6H^4AzH=AzC^6H^5)^3$, et le second, facilement soluble, par la *monochloroazobenzine* $C^6H^5Az=AzC^6H^4Cl$, fusible à 88°.

Le premier de ces composés est facilement saponifié par une lessive de potasse alcoolique pour donner de l'oxyazobenzine.

Les réactions en question peuvent être exprimées par les équations :

$$C^6H^5Az=AzC^6H^4OH + PCl^5 = C^6H^5Az=AzC^6H^4Cl + POCl^3 + HCl$$

et

$$3(C^6H^5Az=AzC^6H^4.OH) + POCl^3 = PO(OC^6H^4Az=AzC^6H^5)^3 + 3HCl.$$

On sait que le phénol réagit d'une manière analogue avec le pentachlorure de phosphore, pour donner de la monochlorobenzine et du phosphate de triphényle.

Les autres composés oxyazoïques se comportent de même, en sorte que l'on peut considérer cette réaction, sur laquelle les auteurs reviendront dans un prochain mémoire, comme générale.

F. R.

une nouvelle synthèse au moyen des combinaisons diazoïques ; R. HIRSCH (*D. ch. G.*, t. **23**, . — L'auteur, en essayant de préparer le phénol d'une industrielle par la décomposition des sels de diazobenzine,

a constaté la formation de l'oxydiphényle. Il a supposé que ce composé devait prendre naissance par l'action de la diazobenzine sur le phénol

$$C^6H^5OH + C^6H^5Az^2Cl = C^{12}H^6OH + Az^2 + HCl,$$

et il a étudié cette réaction dans le but d'obtenir un bon rendement en oxydiphényle.

En agitant une solution de diazobenzine avec du phénol, additionné de 10 0/0 d'eau pour le maintenir liquide, il se forme une dissolution colorée en brun qui, abandonnée au repos à froid, laisse dégager des bulles de gaz et se décompose rapidement lorsqu'on la chauffe.

L'auteur suppose qu'il se forme, lorsqu'on agite la diazobenzine avec le phénol, de la *diazo-oxy-benzine* $C^6H^5Az{=}Az.O.C^6H^5$.

Après avoir chauffé la solution ci-dessus jusque vers 90° et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau salée, il a distillé le produit de la réaction et il a séparé du produit distillé de l'*éther diphénylique* $C^6H^5.O.C^6H^5$, une huile neutre distillant de 320 à 350°, qui n'a pas encore été analysée, et un mélange de *p.-oxydiphényle* et d'*o.-oxydiphényle* bouillant de 260 à 300°.

Le rendement en oxydiphényle représente plus de la moitié de l'aniline employée.

L'auteur a constaté que la réaction qu'il a étudiée a lieu aussi de la même manière et avec la même facilité en partant des homologues de l'aniline, de la benzidine et de la naphtylamine, et en employant soit le phénol, soit les crésols. F. R.

Action de l'hydroxylamine sur les isonitrosocétones; Roland SCHOLL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3578). — On sait que les isonitrosocétones peuvent être facilement transformés par l'action de l'hydroxylamine ou de son chlorhydrate en glyoximes correspondantes.

Lorsqu'il s'agit de préparer des glyoximes monoalcoyliques, il faut dans certains cas éviter l'emploi du chlorhydrate, l'acide chlorhydrique mis en liberté entravant la réaction. L'auteur a constaté par exemple que lorsqu'on cherche à transformer l'isonitrosoacétone et l'isonitrosoacétophénone en glyoximes correspondantes, il se forme en outre des substances plus pauvres en azote dont la constitution n'est pas établie.

Lorsqu'on traite une solution aqueuse concentrée et bouillante d'isonitrosoacétone par le chlorhydrate d'hydroxylamine, il se forme, outre la méthylglyoxime $C^3H^6Az^2O^2$, une substance qui se

décompose avec déflagration entre 238-247° et possède la formule brute $C^6H^9Az^3O^3$. Ce composé prend naissance d'après l'équation:

$$2C^3H^5AzO^2 + AzH^2OH = 2H^2O + C^6H^9Az^3O^3.$$

Son *chlorhydrate* cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 112-113°, et se décompose à une température plus élevée.

Avec l'isonitrosoacétophénone, on obtient dans les mêmes conditions de la phénylglyoxime et un composé insoluble dans l'éther, répondant à la formule $C^{16}H^{13}Az^3O^3$. Il fond en se décomposant totalement vers 207-211° et pourrait bien être identique, malgré les différences de points de fusion observés, à la substance obtenue par Müller et Pechmann (219°) par l'action de l'hydroxylamine sur le phénylglyoxal.

Les composés en question demandent une étude plus approfondie pour pouvoir se faire une idée de leur constitution. F. R.

Sur les acides toluido- et naphtylamido-nitrobenzoïques; E. HEIDENLEBEN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3451-3459). — *Acide m.-nitro-p.-(o.)-toluidobenzoïque*

$$C^6H^3(AzO^2)(AzH.C^6H^4.CH^3)CO^2H.$$

On chauffe dans un appareil à reflux un mélange à poids égaux d'o.-toluidine, d'acide m.-nitro-p.-bromobenzoïque et de glycérine, jusqu'à ce qu'une prise d'essai se prenne en masse par le refroidissement; on lave alors la masse à l'acide chlorhydrique étendu et chaud, et on fait cristalliser dans l'alcool. Aiguilles brun-clair, fusibles à 210-211°, très solubles dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, l'acide acétique et l'éther.

Le *sel de sodium* $C^{14}H^{11}Az^2O^4Na + H^2O$ cristallise en belles aiguilles d'un rouge foncé.

L'*éther éthylique* $C^{14}H^{11}Az^2O^4.C^2H^5$ cristallise en belles lamelles jaune clair, fusibles à 106°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène.

Acide m.-amido-p.-(o.)-toluidobenzoïque

$$C^6H^3(AzH^2)(AzH.C^6H^4.CH^3)CO^2H.$$

On réduit l'acide nitré précédent en le chauffant à 120° avec du sulfure d'ammonium alcoolique. On obtient ainsi des aiguilles blanches, fusibles à 167°, très solubles dans l'alcool, l'acétone et le benzène.

L'*éther éthylique* $C^{14}H^{13}Az^2O^2.C^2H^5$, obtenu par la réduction de l'éther nitré à l'aide du sulfure d'ammonium alcoolique à 120°, cris-

tallise en petites aiguilles microscopiques, fusibles à 115°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, moins solubles dans le benzène. Il forme un chlorhydrate, qui cristallise en aiguilles incolores et brillantes, brunissant à l'air.

Acide m.-nitro-p.-(p.)-toluidobenzoïque

$$C^6H^3(AzO^2)(AzH.C^6H^4.CH^3)CO^2H.$$

Cet acide a été récemment préparé par M. Schöpff. Le *sel de sodium* $C^{14}H^{11}Az^3O^4Na$ peut être obtenu en aiguilles anhydres d'un rouge foncé par l'action du sodium métallique sur une solution alcoolique chaude de l'acide. Il cristallise dans l'eau en aiguilles d'un rouge clair, qui renferment de l'eau de cristallisation.

L'*éther éthylique* $C^{14}H^{11}Az^3O^4.C^2H^5$ cristallise en belles lamelles brillantes, d'un jaune foncé, fusibles à 115°, très solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Acide m.-amido-p.-(p.)-toluidobenzoïque

$$C^6H^3(AzH^2)(AzH.C^6H^4.CH^3)CO^2H.$$

Par la réduction de l'acide nitré correspondant au moyen du sulfure d'ammonium alcoolique en tube scellé. Aiguilles brun clair, fusibles à 185°,5, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'acétone.

L'*éther éthylique* $C^{14}H^{13}Az^3O^2.C^2H^5$ forme des aiguilles incolores, bleuissant à l'air, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, moins solubles dans le benzène, et fusibles à 145°.

Une solution alcoolique d'acide m.-amido-p.-(p.)-toluidobenzoïque, traitée par un mélange de nitrite d'amyle et d'acide chlorhydrique, laisse déposer des aiguilles roses, fusibles à 271°, constituant l'*acide azimido-p.-(p.)-toluidobenzoïque* $\begin{array}{l} C^6H^3 \begin{cases} Az \\ Az \\ Az-C^6H^4.CH^3 \end{cases} \\ \quad | \\ CO^2H \end{array}$. Ce dérivé azimidé, traité par l'acide nitrique fumant, fournit un composé nitré $C^{14}H^{10}Az^4O^4$, qui, purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau, forme une poudre non cristalline, d'un blanc jaunâtre, fusible à 253°.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, l'acide m.-amido-p.-(p.)-toluidobenzoïque perd de l'acide carbonique et laisse pour résidu l'*o.-amidophényl-p.-(p.)-crésylamine* $CH^3-C^6H^4-AzH-C^6H^4-AzH^2$: cette base distille dans le vide sous la forme d'une huile brunâtre, qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles incolore rougissant à l'air, fusibles à 74°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène.

Acide m.-nitro-p.-(β)-naphtylamidobenzoïque

$$C^6H^3(AzO^2)(AzH.C^{10}H^7)CO^2H.$$

On l'obtient par l'action d'une solution alcoolique ou mieux glycérique de β-naphtylamine sur l'acide p.-bromo-m.-nitrobenzoïque à l'ébullition. Cristaux rouge-brique, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, moins solubles dans le benzène et dans le chloroforme, complètement insolubles dans l'eau.

Le *sel de sodium* $C^{17}H^{11}Az^2O^4Na$ est amorphe, rouge, soluble dans l'eau.

L'*éther éthylique* $C^{17}H^{11}Az^2O^4.C^2H^5$ cristallise en belles aiguilles brillantes, jaune clair, fusibles à 127°,5, solubles dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, l'acide acétique.

Acide m.-nitro-p.-(α)-naphtylamidobenzoïque

$$C^6H^3(AzO^2)(AzH.C^{10}H^7)CO^2H.$$

Même préparation que pour le précédent. Poudre amorphe, rouge-brun, soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

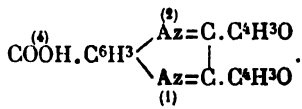
Le *sel de sodium* est amorphe et rouge-brun. L'*éther éthylique* $C^{17}H^{11}Az^2O^4.C^2H^5$ cristallise en belles lamelles rouge-brun, fusibles à 109°, très solubles dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique.

Acide m-amido-p.(α)-naphtylamidobenzoïque

$$C^6H^3(AzH^2)(AzH.C^{10}H^7)CO^2H.$$

Par la réduction du précédent au moyen du sulfure d'ammonium alcoolique à 120°. Aiguilles blanches, qui se décomposent à 90°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, insolubles dans l'eau. AD. F.

Sur quelques dérivés de l'acide m.-p.-diamidobenzoïque ; A. ZEHRA (*D. ch. G.*. t. **23**, p. 3625). — *Acide difuranyl-quinoxaline-m.-carbonique*



— On le prépare en dissolvant l'acide m.-p.-diamidobenzoïque dans l'acide acétique cristallisable bouillant et ajoutant une solution de la quantité théorique de furile dans le même véhicule. On laisse refroidir ou l'on précipite par l'eau.

L'acide obtenu cristallise en aiguilles jaune-clair, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant avec une magnifique fluorescence verte; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en rouge-cerise. Il dégage de l'acide carbonique à 235° et fond complètement à 245°.

Son *sel de baryum* cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles.

Acide diphényl-quinoxaline-m.-carbonique

$$COOH.C^6H^3 \begin{cases} Az=C.C^6H^5 \\ | \\ Az=C.C^6H^5 \end{cases}.$$

— Préparé de la même manière que le précédent, avec le benzile, cet acide cristallise en feuillets jaunes ou en aiguilles qui commencent à dégager leur acide carbonique vers 280° pour fondre complètement à 288° en un liquide jaune.

Son *sel de baryum* cristallise avec 3 molécules d'eau en aiguilles blanches très difficilement solubles.

Son *éther éthylique*, préparé en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'acide, est en aiguilles fusibles à 151°.

Acide diméthyl-quinoxaline-m.-carbonique

$$\underset{(4)}{COOH}.C^6H^3 \begin{cases} \overset{(2)}{Az}=C.CH^3 \\ | \\ \underset{(1)}{Az}=C.CH^3 \end{cases}.$$

— Préparé au moyen du diacétyle et de l'acide diamidobenzoïque, il commence à se décomposer vers 250° pour fondre complètement de 257-260°.

Son *sel d'argent* se présente sous la forme d'aiguilles blanches, très difficilement solubles.

Acide méthyloxyquinoxaline-carbonique

$$COOH.C^6H^3 \begin{cases} Az=C.CH^3 \\ | \\ Az=C.OH \end{cases}.$$

— On le prépare en ajoutant à une solution de l'acide diamidobenzoïque dans l'eau de l'acide pyruvique en léger excès.

Il commence à se décomposer vers 300° et devient complètement noir, à 330° sans fondre.

Son *sel de baryum* cristallise avec 3 molécules d'eau en aiguilles jaunâtres, peu solubles.

Ether méthylique de l'acide phénylène-carbonique-m.-p.- dicarbaminique

$$\overset{(4)}{COOH}.C^6H^3\begin{cases}\overset{(2)}{AzH}.COOCH^3\\ \underset{(1)}{AzH}.COOCH^3\end{cases}.$$

— On l'obtient en ajoutant à la solution de l'acide m.-p.-diamidobenzoïque dans l'acide acétique cristallisable et chaud un léger excès de l'éther méthylique de l'acide chloroformique. Il se précipite sous forme d'une bouillie d'aiguilles soyeuses; il est insoluble dans l'eau, assez facilement soluble dans l'alcool chaud. Il commence à se décomposer vers 300° et fond complètement à 350°.

Carbamide de l'acide m.-phénylène-carbonique

$$\overset{(4)}{COOH}.C^6H^3\begin{cases}\overset{(2)}{AzH}\\ \underset{(1)}{AzH}\end{cases}CO$$

— Obtenu par l'action du phosgène sur l'acide diamidobenzoïque, ce composé insoluble résiste presque complètement à l'action de la chaleur jusqu'à 360°.

Dérivé diacétylé de l'acide m.-p.-diamidobenzoïque

$$\overset{(4)}{COOH} : C^6H^3\begin{cases}\overset{(2)}{AzH}.COCH^3\\ \underset{(1)}{AzH}.COCH^3\end{cases}.$$

— Il se forme en chauffant longtemps l'acide diamidobenzoïque avec un grand excès d'anhydride acétique et cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 218°.

Ce composé, chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, se décompose pour donner d'une part, par élimination des deux groupes acétyle de l'acide diamidobenzoïque et d'autre part, par élimination d'un seul de ces groupes, une anhydro-base déjà décrite par Kaiser, qui l'avait obtenue par réduction de l'acide m.-nitro-acétyl-p.-diamidobenzoïque.

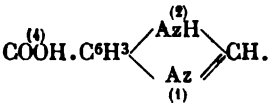
Lorsqu'on chauffe l'acide m.-p.-diamidobenzoïque avec de l'acide acétique cristallisable bouillant, il ne se forme que l'anhydro-base.

Acide formyl-p.-amidobenzoïque $\overset{(4)}{COOH}.C^6H^4.\overset{(1)}{AzH}.COH$. — L'acide p.-amidobenzoïque se dissout déjà à froid dans l'acide formique concentré, et la solution se concrète en une bouillie cristalline lorsqu'on la chauffe. Le composé obtenu, insoluble dans

l'eau, cristallise dans l'alcool en aiguilles courtes, fusibles à 268° en se décomposant.

Son *dérivé nitré* $\overset{(4)}{COOH}.C^6H^3<\begin{matrix}\overset{(2)}{AzO^2}\\ AzHOCH\end{matrix}$, insoluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune pâle, fusibles à 221° en se décomposant; il présente la propriété de laisser se dégager, lorsqu'il est humide et à 100°, le groupe formyle pour se transformer en acide m.-nitro-p.-amidobenzoïque fusible à 284°.

Méthénylamidine de l'acide phénylène-m.-carbonique



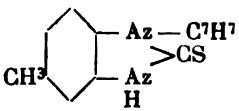
— On l'obtient par réduction de l'acide m.-nitroformyle-p.-amidobenzoïque en solution acétique.

Cet amidine cristallise en aiguilles blanches, presque insolubles dans l'eau, très difficilement solubles dans l'alcool; elle cristallise le mieux dans l'acide formique; elle commence à se colorer en brun à 300° pour devenir complètement noire à 325°, sans fondre.

F. R.

Sur l'o.-amido-p.-ditolylamine; O. FISCHER et **L. SIEDER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3798). — Le but de cette étude était de rechercher de quelle manière s'oxydent les o.-diamines substituées; comme celles-ci ont été peu étudiées jusqu'ici, les auteurs ont choisi, pour commencer leur travail, l'o.-amido-p.-ditolylamine, dont la préparation est assez facile. Ils l'ont obtenue par réduction de l'o.-nitroditolylamine, décrite par Lellmann, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. L'*o.-amido-p.-ditolylamine* cristallise dans la ligroïne en prismes fusibles à 109°; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une belle couleur bleue, qui passe au vert par l'ébullition ou un repos prolongé. Elle donne des *sels* bien cristallisés et un *dérivé monoacétylé* qui cristallise dans l'alcool en prismes blancs, fusibles à 126°.

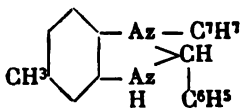
La *sulfo-urée*



correspondante, obtenue en chauffant la diamine en solution alcoolique avec du sulfure de carbone, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune pâle, fusibles à 270°.

D'après les recherches de Ladenburg et Hinsberg, les aldéhydes réagissent sur les o.-diamines pour donner des anhydrobases. L'o.-amido-p.-ditolylamine réagit dans les mêmes conditions pour donner des bases dérivées des dihydroamidines, possédant la stabilité des anhydrobases et qui ne sont pas décomposées par les acides.

La *base dérivée de la benzaldéhyde*



cristallise en aiguilles fusibles à 156° ; elle fournit de beaux sel incolores.

Celle qui *dérive de la salicylaldéhyde* fond à 160°, elle se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, facilement dans l'acide sulfurique étendu.

Avec l'*o.-nitrobenzaldéhyde*, on obtient un composé cristallisé, fusible à 113°.

En oxydant une solution alcoolique du chlorhydrate d'amido-ditolylamine par le perchlorure de fer, on obtient une solution rouge-sang, qui laisse déposer un précipité cristallin. Ce précipité, après purification, fond à 188° et se décompose à une température plus élevée. C'est une base faible, dont les sels sont dissociés par l'eau. Elle possède la formule $C^{28}H^{27}Az^3O$ et se forme d'après l'équation

$$\underset{\text{O.-amidoditolylamine.}}{2C^{14}H^{16}Az^2} + 2O = C^{28}H^{27}Az^3O + AzH^3 + H^2O.$$

Ce corps rouge ne présente en solution aucune fluorescence et se distingue par là des produits d'oxydation de l'o.-phénylène-diamine ; il paraît plutôt appartenir à une classe nouvelle de combinaisons à laquelle appartiendrait aussi le produit d'oxydation de la m.-p.-toluylène-diamine.

Ce dernier possède la formule $C^{14}H^{15}Az^3O$; il cristallise dans l'alcool méthylique en feuillets rouge-brun, fusibles à 246-247°.

F. R.

Sur les nitro-m.-crésols ; W. STAEDEL et **Adolf KOLB** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 208-227). — Le nitro-m.-crésol non volatil, fusible à 129° $[C^6H^3CH^3{}_{(1)}(OH)_{(3)}(AzO^2)_{(6)}]$ et le nitro-m.-crésol volatil, fusible à 56° (1.3.4) décrits dans une note

préalable [*Bull.* (3), t. 1, p. 754] ont donné les dérivés suivants :

NITRO-M.-CRÉSOL NON VOLATIL. — Les sels de K et de Na sont en lamelles jaunes renfermant $2H^2O$. Le sel de Ba cristallise en aiguilles soyeuses. Le sel d'argent est un précipité orangé presque insoluble. L'*éther* $[C^6H^3CH^3{}_{(1)}(OC^2H^5)_{(3)}(AzO^2)_{(6)}]$ cristallise dans l'alcool faible en faisceaux d'aiguilles fusibles à 53-54° (non corr.). Chauffé à 140° avec de l'ammoniaque aqueuse, il est converti en *o.-nitro-m.toluidine* (1.3.6) qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles d'un jaune safran, fusibles à 134°, et qui fournit l'*o.nitrotoluène* par l'action de Az^2O^3 et de l'alcool. L'*amido-m.-crésol* $[C^6H^3CH^3{}_{(1)}(OH)_{(3)}(AzH^2)_{(6)}]$ dérivé du nitrocrésol non volatil, est une poudre grise se décomposant à 174° en fondant. Son dérivé *acétamidé* cristallise dans l'eau en lamelles argentées renfermant 1 molécule H^2O, fusibles à 80° et se déshydratant à 110-120°; cristallisé dans la benzine, il fond à 125°. Traité par le chlorure de chaux, l'amido-m.-crésol fournit la *méthylquinone-chlorimide* C^7H^6AzOCl, cristallisable dans l'alcool en prismes d'un jaune d'or, volatils avec la vapeur d'eau, fusibles à 75° et détonant à une température plus élevée. La formation de ce corps démontre la position *para* des groupes OH et AzH^2 dans l'amido-m.-crésol en question et dans le dérivé nitré correspondant.

Dinitro-m.-éthylcrésol $C^6H^2(AzO^2)_{(4.6)}(CH^3)_{(1)}(OC^2H^5)_{(3)}$. — On l'obtient par nitratation de l'éther mononitré à l'aide de l'acide azotique concentré et précipitation par l'eau. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, il se présente en aiguilles blanches, fusibles à 97°. L'ammoniaque aqueuse le convertit à 100° en *dinitro-métatoluidine*, fusible à 195° et donnant par la réaction de Griess le dinitrotoluène fusible à 71°, soit $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzO^2)^2{}_{(4.6)}$. — Le dérivé dinitré est accompagné de *m.-méthylcrésol trinitré* $(AzO^2)^3{}_{(2.4.6)}$, fusible à 75°, et que l'ammoniaque convertit en *trinitrotoluidine*, fusible à 136°.

NITRO-M.-CRÉSOL VOLATIL $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(3)}(AzO^2)_{(4)}$. — Il cristallise dans l'éther en tables clinorhombiques jaunes. Son *éther éthylique* cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à à 50-51°. Il est converti par l'ammoniaque aqueuse en *nitro-m.-toluidine* qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles d'un jaune d'or fusibles à 109° et qui, par la réaction de Gries, s'est convertie en *p.nitrotoluène* fusible à 54°.

Les dérivés di- et trinitré fournis par le nitro-m.-crésol volatil sont identiques à ceux que fournissent l'isomère non volatil, ainsi que le montrent leurs propriétés et leurs réactions. ED. W.

Les thionylamines, une nouvelle série de dérivés sulfurés; A. MICHAELIS et **R. HERZ** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3480). — *Thionylaniline.* — Le chlorure de thionyle réagit sur l'aniline en donnant $C^6H^5.Az:SO$ et non pas $SO<^{AzHC^6H^5}_{AzHC^6H^5}$. Voici comment il faut opérer :

On dissout 20 grammes d'aniline dans deux fois son volume de benzine et on y ajoute 20 grammes de chlorure de thionyle également dissous dans la benzine; il se produit une vive réaction. La masse pâteuse est chauffée ensuite à reflux. Après refroidissement on sépare le chlorhydrate d'aniline, et le liquide brun-jaune ainsi obtenu est soumis à la distillation fractionnée. La thionylaniline passe entre 198 et 200°. C'est un liquide jaune, à odeur pénétrante, rappelant celle du chlorure de soufre. Sa formule est $C^6H^5Az:SO$.

L'eau et les acides étendus la décomposent lentement, les alcalis à chaud la transforment rapidement en sulfite et en aniline

$$C^6H^5.Az:SO + 2NaOH = C^6H^5.AzH^2 + Na^2SO^3.$$

Thionyl-p.-toluidine. — Se prépare comme la thionylaniline. C'est un liquide jaune, bouillant à 224°, qui se prend par refroidissement en cristaux jaunes fondant à + 7°. E. E.

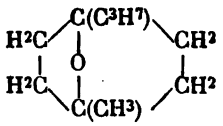
Recherches sur les terpènes et les huiles essentielles; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **259**, p. 319 à 347). — I. Conversion de composés terpéniques en hydro-m.-xylène. — Le cinéol $C^{10}H^{18}O^2$, qui, d'après l'auteur, est très fréquent dans les huiles essentielles, donne par oxydation un *acide cinéolique* $C^{18}H^{16}O^5$, [*Bull.*, (3), t. **1**, p. 765). Sa composition a été vérifiée par l'analyse de son *éther méthylique* $C^8H^{14}O(CO^2CH^3)^2$, fusible à 31°. L'acide cinéolique se dissout dans l'anhydride acétique en donnant l'*anhydride cinéolique* $C^{10}H^{14}O^4$, qui, après distillation du dissolvant dans le vide, passe lui-même à 157°, sous une pression de 12 à 13 millimètres. Il fond à 77-78°, est soluble dans le chloroforme et dans la benzine; l'addition d'éther de pétrole le sépare en longues aiguilles. L'eau bouillante le convertit de nouveau en acide cinéolique. La distillation sèche de l'acide cinéolique fournit, d'une part, son anhydride et de l'eau; d'autre part, CO^2 et un acide monobasique $C^9H^{16}O^3$, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et distillable avec la vapeur d'eau. C'est une huile qui distille à 135° dans le vide et à 250° sous la pression ordinaire, en se transformant en anhydride $C^{18}H^{30}O^5$.

L'anhydride cinéolique se dédouble par la distillation sèche nettement d'après l'équation $C^{10}H^{14}O^4 = CO + CO^2 + C^8H^{14}O$. Le composé $C^8H^{14}O$ distille entièrement à 173-174° et est volatil avec la vapeur d'eau; sa formule est confirmée par l'analyse et la densité de vapeur. C'est un liquide de 0,853 de densité à 20°, très réfringent ($n_D = 1,44003$) doué d'une odeur pénétrante d'acétate d'amyle. Dissous dans de l'acide acétique, il absorbe le brome, l'acide chlorhydrique, en donnant une huile chlorée précipitable par l'eau; il décolore instantanément le permanganate. La potasse le résinifie. Il réagit sur la phénylhydrazine et donne une combinaison cristallisée avec le bisulfite de sodium.

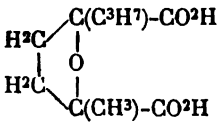
Chauffé avec du chlorure de zinc, le composé $C^8H^{14}O$ perd H^2O et donne un produit qui se partage par distillation en une portion distillant à 132-134° et une autre à 280-285°. La première a pour composition et pour poids moléculaire C^8H^{12}; elle donne directement un composé nitré, ce que ne font pas les carbures terpéniques et le composé nitré est du *nitrométaxylène*, caractérisé par ses propriétés et son produit de réduction, la nitro-m.-xylidine. Il en faut conclure que le corps C^8H^{12} est un dihydroxylène.

La portion de 280 à 285° répond à très peu près à la formule double $C^{16}H^{24}$.

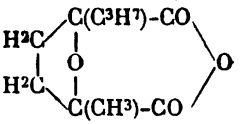
Ce que l'on connaît actuellement du cinéol permet de lui assigner pour constitution



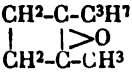
On a alors, pour l'acide et l'anhydride cinéoliques, les formules



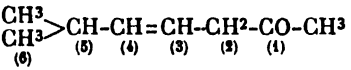
et



Cet anhydride, en perdant $CO + CO^2$, donne d'abord le composé instable



qui se transforme en un dérivé acétique



(transformation analogue à celle qui produit la pinacoline). Cette

acétone, en perdant les éléments de l'eau, est enfin convertie en hydrométaxylène par la formation d'une double liaison entre les termes 1 et 6 de la chaîne.

II. Sur le massoyène. — M. Woy a désigné sous ce nom un soi-disant nouveau terpène retiré de l'essence du massoyo (*Arch. Pharm.*, t. **228**, p. 22). L'auteur en a retiré du pinène, passant à 160-165°; la partie distillant à 170-175°, devant constituer le nouveau terpène, a fourni par l'action du brome le tétrabromure de dipentène, fusible à 123° et un mélange fusible à 97-104° de ce tétrabromure avec du bromure de limonène.

III. Sur le pinène. — Le nitrosochlorure de pinène préparé d'après le procédé indiqué [*Bull.* (3), t. **3**, p. 757], est décomposé par l'aniline avec formation de pinène et d'amido-azobenzol :

$$C^{10}H^{16}AzOCl + 2C^6H^5AzH^2 = H^2O + HCl + C^6H^5.Az^2.C^6H^4AzH^2 + C^{10}H^{16}$$

Le pinène ainsi régénéré est absolument *pur* et *inactif*. Il bout à 155-156°; densité à 20° = 0,858; indice $n_D = 1,4655$ à 21°. L'action des hydracides ne change pas sa neutralité optique.

Le nitrosopinène $C^{10}H^{15}AzO$, isomère du carvoxime et résultant du nitrosochlorure par élimination de HCl, donne par réduction (acide iodhydrique ou poudre de zinc et acide acétique) une base liquide $C^{10}H^{15}AzH^2$, d'une odeur de bornéol, distillant à 207-208°, ou à 98° sous une pression de 22 millimètres. Son chlorhydrate fond à 221°; sa combinaison benzoylée, à 116°. Tous ces caractères distinguent nettement la nouvelle base de la carvylamine de M. Goldschmidt (*Bull.*, t. **48**, p. 192) et de l'amidoterpène de M. Pesci. ED. W.

Recherches sur les méthylcétones du naphtalène; Ad. CLAUS et **H. TERSTEEGEN** (*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 517-519]. — L'*α-naphtylméthylcétone* est le produit principal obtenu à chaud par l'action du chlorure d'acétyle sur une solution sulfocarbonique de naphtalène. C'est une huile presque incolore, qui ne cristallise pas à 0° et qui bout à 296-298°.

La *β-naphtylméthylcétone* se forme en même temps que la précédente, en petite quantité si l'on opère à chaud; elle constitue le produit principal de la réaction si l'on opère à froid. Elle cristallise par le refroidissement du mélange en lamelles incolores, fusibles à 51,5-52°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, presque insolubles dans l'eau. Elle bout à 301-303° et distille avec la vapeur d'eau.

La β-*naphtylméthylcétoxime* forme des cristaux incolores, fusibles à 145°; elle donne un *dérivé acétylé* fusible à 134°.

La β-*naphtylméthylcétophénylhydrazone* fond à 171°.

Oxydée par le permanganate de potassium, la β-naphtylméthylcétone se convertit en *acide* β-*napthtylglyoxylique*, masse cristalline jaunâtre, fusible vers 75°, assez soluble dans l'eau, qui l'altère à l'ébullition; les sels de calcium et de potassium cristallisent avec 1 molécule d'eau; le sel de baryum est anhydre.

Réduit par l'amalgame de sodium, cet acide se transforme en *acide* β-*naphtylglycolique;* celui-ci se sublime en longues aiguilles, fusibles à 176°, peu solubles dans l'eau. Le sel de baryum forme des cristaux anhydres, peu solubles dans l'eau.

La réduction de l'un ou de l'autre des deux acides précédents au moyen de l'acide iodhydrique fournit l'*acide* β-*naphtylacétique*, en lamelles argentines brillantes, fusibles à 142°.

L'amide du même acide peut être obtenue en chauffant un mélange de sulfure d'ammonium et de β-naphtylméthylcétone, d'après la méthode de M. Willgerodt. Elle cristallise en petites lamelles blanches, fusibles à 200°. AD. F.

Condensation des hydrocarbures non saturés avec les phénols (II); **W. KŒNIGS** (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 179. — *Tétrahydronaphtylphénol.* — L'auteur a signalé dans une précédente communication (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3144) que l'isoamylène et le styrol se condensent facilement avec le phénol en présence d'acide sulfurique pour donner de l'isoamylphénol et de l'oxydiphényléthane.

Les recherches de Bæyer et Bamberger ont montré que les dérivés partiellement réduits de la benzine sont doués de la même faculté d'addition que les combinaisons non saturées de la série grasse. Il paraissait donc intéressant de comparer aussi ces deux classes de composés au point de vue des condensations avec le phénol. C'est ce qui a conduit l'auteur à préparer le *tétrahydronaphtylphénol* $C^{10}H^{11}.C^{6}H^{4}OH$.

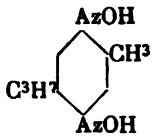
On mélange, en refroidissant, 40 grammes de dihydronaphtaline, 28 grammes de phénol, 40 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et 40 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, et on abandonne ce mélange dans un flacon fermé pendant un jour, à la température ordinaire. La masse se prend en une bouillie cristalline, dont on retire le tétrahydronaphtylphénol après avoir éliminé du produit de la réaction la dihydronaphtaline non transformée, on obtient 70 0/0 de la dihydronaphtaline mise en réaction.

L'hydronaphtylphénol se dissout facilement dans presque tous les véhicules, sauf dans l'eau et la ligroïne. Il cristallise dans l'alcool et fond à 129-130° ; il bout au-dessus de 320°.

Dissous dans l'alcool, il ne fournit aucune coloration avec le perchlorure de fer; il se dissout facilement dans l'eau de baryte en excès et fournit avec la soude un sel cristallin.

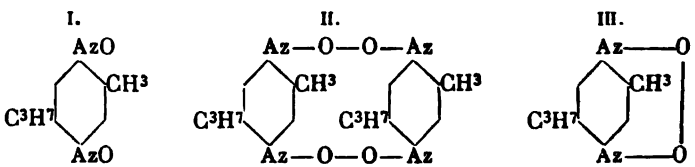
Son *dérivé benzoylé* cristallise dans l'alcool absolu et fond à 107-108°; il est difficilement soluble dans l'alcool froid ; la potasse alcoolique le saponifie. F. R.

Sur la dioxime de la thymoquinone ; F. KEHRMANN et **J. MESSINGER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3357). — L'un des auteurs a obtenu précédemment, par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le nitrosothymol, la *dioxime de la thymoquinone* :



Cette dioxime est insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, peu soluble dans la benzine, l'éther, le chloroforme, l'alcool et l'acide acétique cristallisable à froid. Les réactions pouvaient faire supposer qu'elle était identique à la dioxime obtenue par Liebermann et Ilinski par l'action de l'hydroxylamine sur la polythymoquinone, mais les recherches des auteurs n'ont pas laissé de doute que le composé de Liebermann et Ilinski ne fût, comme ceux-ci l'avaient du reste supposé, une forme polymère de la thymoquinone. Cette dernière est presque insoluble dans l'alcool bouillant, et lorsqu'on la traite par le ferricyanure de potassium, on obtient un précipité insoluble dans l'éther, ce qui la distingue nettement du dinitrosocymène.

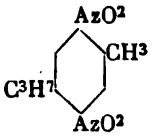
p.-Dinitrosocymène. — Le dinitrosocymène peut posséder une des trois formules de constitution suivantes :



On obtient ce composé en ajoutant à une solution alcaline de la dioxime un léger excès d'une solution de ferricyanure de potas-

sium dans une lessive de soude étendue et il se précipite en flocons jaune-vert qu'il n'est pas possible de faire cristalliser. Le p.-dinitrosocymène possède une odeur caractéristique, rappelant tout à la fois celle de l'iode et celle de la thymoquinone ; il est volatil avec la vapeur d'eau ; facilement soluble dans l'alcool froid, l'éther et l'acide acétique cristallisable ; chauffé rapidement, il fond à 72° en un liquide jaune-vert, qui se concrète pour fondre de nouveau vers 130° en se décomposant.

p.-Dinitrocymène



— On l'obtient par oxydation soit du composé précédent, soit de la dioxime ; il se forme le mieux par l'action de l'acide nitrique étendu et cristallise en gros prismes, épais, fusibles à 77-78°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable et le benzène.

p.-Diamidocymène.— Il se forme par réduction du précédent au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ou par réduction de la thymoquinone-dioxime, maintenue en suspension dans l'alcool, par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique.

Le chlorhydrate cristallise en feuillets; il est stable, tandis que la base libre est très oxydable.

Son *dérivé diacétylé* cristallise en aiguilles fines et soyeuses, fusibles à 260°, insolubles dans l'eau, assez difficilement solubles dans l'acide acétique cristallisable et dans l'alcool. F. R.

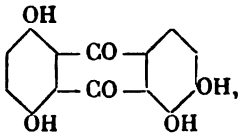
Formation de la quinalizarine au moyen de l'alizarine ; C. GRÆBE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3739). — René Bohn a fait l'observation que lorsqu'on chauffe le bleu d'alizarine avec de l'acide sulfurique, il se forme des matières colorantes bleu-vert et vertes, qui ont fait l'objet d'une demande de brevet de la *Badische Anilin und Soda Fabrik* (19 août 1888). Ces matières colorantes, et en particulier le bleu vert, ne dérivent pas du bleu d'alizarine lui-même (dioxyanthroquinoléinequinone), mais de dérivés tri- et tétraoxylés de cette quinone, comme l'a constaté le Dr Muhlert, chargé de cette recherche ; lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique pour enlever le groupe sulfoxyle, on obtient principalement la tétraoxy-anthraquinoléine-quinone.

R. Bohn a répété cette réaction avec l'alizarine, la purpurine,

l'anthragallol, etc., et il est arrivé à obtenir de nouvelles matières colorantes.

L'auteur a examiné celle qui dérive de l'alizarine ; il a constaté que l'alizarine, chauffée avec de l'acide sulfurique très concentré, se transforme en un mélange de tri- et de tétraoxyanthraquinones. La tétraoxyanthraquinone, facile à isoler à l'état pur à cause de son peu de solubilité, se trouve identique à la *quinalizarine* découverte par Liebermann et Wense.

Comme la quinalizarine possède, d'après son mode de formation au moyen de l'hydroquinone et de l'acide hémipinique, la constitution



il en résulte que, par la méthode d'hydroxylation de Bohn, il a été introduit dans l'alizarine deux hydroxyles dans le noyau qui ne renfermait pas d'oxygène.

L'auteur et Bohn se réservent l'étude de cette intéressante réaction, qu'ils veulent étendre aux oxyanthraquinones, en cherchant surtout à se rendre compte du procédé de l'hydroxylation.

F. R.

Sur les disulfhydrate et disulfocyanate de naphtaline; R. EBERT et Ed. KLEINER (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 144). — Les auteurs ont obtenu le *disulfhydrate de naphtaline* $C^{10}H^6(SH)_2$ en dissolvant le chlorure de l'acide α-naphtaline-disulfoné β_1-β_4 d'Ebert et Merz, dans l'acide acétique cristallisable et ajoutant peu à peu, en chauffant au bain-marie, du zinc en poudre. Le produit de la réaction purifié, en passant par le sel de plomb, se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche, qui se sublime en écailles incolores et brillantes, fusibles à 173-174°.

Le disulfhydrate de naphtaline possède une légère odeur; il est soluble dans l'éther, l'alcool chaud, la benzine, etc., les alcalis caustiques; sa solution alcaline est précipitée par l'eau. Le rendement ne comporte que 5 0/0 de la théorie.

Le *sel de plomb* $C^{10}H^6S^2Pb$ est une poudre orange.

Disulfocyanate de naphtaline $C^{10}H^6 < \begin{matrix} SCAz\beta_1 \\ SCAz\beta_4 \end{matrix}$. — On le prépare en faisant passer du chlorure de cyanogène dans une émulsion alcoolique du sel de plomb ci-dessus.

Le disulfocyanate, après purification, se présente sous la forme d'une masse volumineuse, incolore, fusible à 78°; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, etc.

Le sulfhydrate de potassium, en solution alcoolique, le décompose pour régénérer le disulfhydrate.

$$C^{10}H^{6}(SCAz)^{2} + 2KSH = C^{10}H^{6}(SH)^{2} + 2KSCAz.$$

Chauffé en tube scellé à 180°, avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se décompose d'après l'équation :

$$C^{10}H^{6}(SCAz)^{2} + 4H^{2}O = C^{10}H^{6}(SH)^{2} + 2CO^{2} + 2AzH^{3}.$$

Les auteurs ont été engagés à publier ce travail, dont ils se sont occupés en 1877, par la publication récente de L. Grosjean (*Bull.*, t. **4**, p. 870) donnant un procédé de préparation du disulfhydrate de naphtaline analogue à celui qu'ils décrivent. F. R.

Sur quelques dérivés de la diphénylhydrazine et de la méthyphénylhydrazine; Rod. STAHEL (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **258**, p. 242 à 251).— La diphénylhydrazine donne avec les matières sucrées des combinaisons qui se distinguent des hydrazones fournies par la phényl- et la méthylphénylhydrazine par leur peu de solubilité dans l'eau.

La *diphénylhydrazine* peut être purifiée par distillation dans le vide; elle passe inaltérée vers 220° sous une pression de 40 à 50 millimètres; elle cristallise alors dans la ligroïne chaude en belles tables incolores, fusibles à 34°,5, du type clinorhombique.

Diphénylhydrazone du glucose $C^{6}H^{12}O^{5}=Az\text{-}Az(C^{6}H^{5})^{2}$. — On ajoute 1gr,5 de diphénylhydrazine en solution alcoolique à 1 gramme de glucose en solution saturée, puis l'on chauffe pendant deux heures au bain-marie; on chasse la plus grande partie de l'alcool, on précipite l'hydrazone par l'éther et on la purifie par cristallisation dans l'eau chaude, d'où elle se sépare en petits prismes incolores, fusibles à 161-162° (non corr.). Elle est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, insoluble dans le benzène, l'éther, le chloroforme. Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling. La production de cette hydrazone permet de reconnaître très aisément le glucose à côté du lévulose.

Diphénylhydrazone du mannose $C^{6}H^{12}O^{5}=Az^{2}(C^{6}H^{5})^{2}$. — Elle s'obtient comme la précédente et cristallise en prismes déliés, fusibles à 155°.

La diphénylhydrazine du *galactose* cristallise dans l'eau chaude en prismes aplatis, fusibles à 157°.

Diphénylhydrazone du rhamnose $C^6H^{12}O^4.Az^2(C^6H^5)^2$. — On chauffe au bain-marie pendant quelques heures une solution alcoolique de rhamnose (isodulcite) et de diphénylhydrazine et l'on précipite par l'éther la masse sirupeuse produite par l'évaporation. Le produit cristallise dans l'eau chaude en aiguilles soyeuses, qui fondent à 134° (non corr.).

Diphénylhydrazone du furfurol $C^4H^3O.CH.Az^2(C^6H^5)^2$.— Masse cristalline cristallisant dans l'alcool faible en aiguilles aplaties jaunes, fusibles à 90°, insolubles dans l'eau.

Diphénylhydrazone de l'aldéhyde salicylique

$$C^6H^4(OH)CH.Az^2(C^6H^5)^2.$$

Cristallise dans l'alcool à 80 centièmes en aiguilles fusibles à 138°,5 (non corr.).

Diphénylhydrazine et CS^2.— La réaction est beaucoup plus lente qu'avec la phénylhydrazine. Elle fournit l'*acide diphénylsulfocarbazinique* $(C^6H^5)^2Az.AzH.CS^2H$, qui cristallise par l'évaporation de CS^2 en excès en longs prismes d'un jaune d'or, fusibles vers 109° en se décomposant. Ce composé est soluble dans la soude étendue et reprécipitable par l'acide acétique.

La *méthylphénylhydrazine* et le *sulfure de carbone* donnent naissance à la *diméthyldiphénylsulfocarbazide*

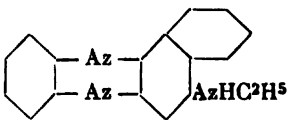
$$CS<\begin{matrix}AzH.AzCH^3.C^6H^5\\AzH.AzCH^3.C^6H^5\end{matrix}$$

qui cristallise dans l'alcool faible en cristaux incolores fondant vers 168° avec décomposition. ED. W.

Sur les phénazines; K. EICKER (*D. ch. G.*, t. 28, p. 3803). — O. Fischer et E. Hepp ont décrit récemment une synthèse de l'amidonaphtophénazine au moyen de la benzène-azo-α-naphtylamine et de l'o-phénylène-diamine.

L'auteur a étudié cette synthèse dans le but de la généraliser, en prenant comme matière première la *benzène-azo-α-éthylnaphtylamine* et la *benzène-azo-α-diméthylnaphtylamine*.

1. *α-Ethylamido-α-naphtophénazine*



— On l'obtient en chauffant sous pression, pendant 5 à 6 heures à 140°, quantités équivalentes d'o-phénylène-diamine et de chlor-

hydrate de benzazène-éthylnaphtylamine avec le double de leur poids d'alcool absolu.

La phénazine en question est insoluble dans l'eau et les alcalis, assez difficilement soluble dans l'éther, la benzine et l'alcool froid. Ses solutions présentent une très belle fluorescence jaune-vert. Elle se sublime en aiguilles jaunes, fusibles à 169°. Ses sels cristallisent facilement; ils sont doués d'un reflet métallique; leurs solutions sont rouge-fuchsine.

Son dérivé *acétylé* cristallise en rhomboèdres très difficilement solubles.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, à 175-180°, cette phénazine se décompose en ammoniaque, alcool et *α-hydroxynaphtophénazine*, déjà obtenue par Fischer et Hepp, au moyen de l'α-amidonaphtophénazine.

2. *α-Ethylamido-α-naphtotolazine.* — Préparée comme la précédente, au moyen de la toluylène-diamine 1.3.4, elle lui ressemble beaucoup; elle est cependant plus difficilement soluble, et fond à 182°.

3. *α-Phénylamido-α-naphtotolazine.* — Elle a été obtenue au moyen de la m.-p.-toluylènediamine et du chlorhydrate de benzène-azo-α-phénylnaphtylamine. Il se forme dans la réaction beaucoup de produits résineux, qui rendent la purification difficile. Les auteurs l'ont cependant obtenue pure en la faisant cristalliser, après avoir éliminé la résine, dans l'alcool bouillant; elle se présente en aiguilles fines de la couleur du laiton, fusibles à 214°. Elle se sublime difficilement; ses solutions rouge-jaune sont douées d'une forte fluorescence vert-jaune.

Ses sels sont peu solubles; leurs solutions sont caractérisées par une belle coloration bordeaux.

4. *α-Diméthylamido-α-naphtophénazine.* — Elle cristallise en aiguilles jaune-brun, fusibles à 221°, qui se dissolvent difficilement dans l'éther et la ligroïne avec une coloration rouge-jaune et une fluorescence jaune-vert. Elle se sublime en aiguilles et se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés en vert.

La diméthylamidonaphtophénazine de Witt est un isomère de ce composé, qui s'en distingue par la position des groupes amides.

5. *α-Diméthylamido-α-naphtotolazine.* — Cette phénazine, qui ressemble beaucoup à la précédente, se présente sous la forme d'aiguilles brun-jaune, fusibles à 230°. Elle cristallise le mieux dans l'alcool bouillant et se sublime en se carbonisant partiellement. Elle se dissout dans les acides minéraux étendus en rouge-ce-

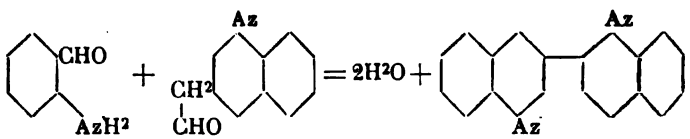
rise, et dans l'acide sulfurique concentré en vert. Ses sels, peu solubles, cristallisent bien.

La formation des α-diméthylamido-α-naphtophénazine et tolazine prouvent, comme O. Fischer et Hepp l'ont avancé, que l'α-amido-α-naphtophénazine décrite par eux renferme le groupe primaire amidogène. F. R.

Sur l'aldéhyde α-quinolylacétique ; E. CARLIER et A. EINHORN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2894). — Ce travail fait suite à un premier mémoire publié par les auteurs (*Ber.*, t. **19**, p. 904) relatif à l'aldéhyde α-quinolylacétique.

Le brome agit sur l'acide α-quinolyllactique, en solution acétique, pour donner une aldéhyde quinolyldibromoacétique fusible à 180° ; et donnant une hydrazone (fusible à 168-169°) et une aldoxime (fusible à 235-237°) bien cristallisées.

L'aldéhyde α-quinolylacétique réagit sur le pentachlorure de phosphore pour donner la dichloréthylquinoléine $C^9H^6Az\text{-}CH^2\text{-}CHCl^2$ fusible à 80°; elle réagit en outre sur l'aldéhyde orthoamidobenzoïque en solution alcoolique, et en présence de lessive de soude, pour donner avec élimination d'eau l'α-β-diquinolyle, qui cristallise dans l'alcool absolu, en tablettes blanches fusibles à 175°,5,



et dont les auteurs ont étudié plusieurs sels, notamment ceux d'or et de platine.

Ces diverses propriétés concordent avec celles du corps obtenu par M. Weidel, auquel ce dernier, en collaboration avec M. Strache, avait assigné après étude des produits d'oxydation, la formule d'un α-α-diquinolyle; l'étude cristallographique faite par M. Lehmann ne permet de conserver aucun doute sur leur identité. Après la synthèse précédente, la constitution de ce diquinolyle paraît évidente, et les auteurs estiment que l'on doit abandonner la formule de M. Weidel et modifier par suite les formules de certains des produits d'oxydation.

L'acide α-quinolylacétique a été obtenu également en oxydant l'aldéhyde par divers procédés, ainsi qu'en faisant réagir le permanganate de potassium sur l'α-quinolyllactate de sodium; c'est un corps fondant à 275°. Divers sels de cet acide ont été étudiés,

notamment ceux de calcium et d'argent, qui sont bien cristallisés et qui, par distillation sèche avec de la chaux, dans un courant d'hydrogène, abandonnent de la quinaldine. Les auteurs ont de plus isolé l'homologue supérieur de cet acide, en réduisant, par l'amalgame de sodium, l'acide α-quinolylacrylique. L'acide α-quinolylpropionique fond à 115°. C'est un corps à peu près indifférent, donnant cependant un éther éthylique fusible à 116°. Le brome agit d'autre part sur l'acide quinolylacrylique en solution acétique, en donnant de l'acide α-quinolyldibromopropionique

$$C^9H^6Az\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO^2H,$$

cristallisant en prismes fusibles à 180°, solubles dans les carbonates alcalins, et abandonnant ensuite, par distillation dans un courant de vapeur d'eau, une huile qui n'est autre que l'α-quinolylacétylène. On peut également extraire de la masse du quinolyldibromoéthylène (fusible à 63-64°) $C^9H^6Az\text{-}CHBr{=}CHBr$ susceptible de donner avec le brome un perbromure qui fond à 195°.

L'acide quinolylacrylique peut d'autre part être oxydé par le permanganate de potasse en solution étendue : il se produit alors de l'acide α-quinolylglycérique $C^9H^6Az\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO^2H$, cristallisant dans l'eau et l'alcool en prismes fusibles à 113° et donnant un éther éthylique fusible à 110°,5. L. P.

Sur les bipyridyles méthylés; A. HEUSER et **C. STOEHR** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **42**, p. 429-440]. — *αα-Diméthyl-bipyridyle* $C^{12}H^{12}Az^2$. — On prépare cette base en traitant l'α-picoline parfaitement pure par la moitié de son poids de sodium finement divisé, et en abandonnant le tout à la température ordinaire pendant sept ou huit jours ; il ne se dégage aucun gaz dans la réaction. On ajoute ensuite de l'eau à la masse, on sépare la couche huileuse de la lessive alcaline, on la sèche sur la potasse fondue et on la soumet à la distillation fractionnée : on recueille d'abord de la picoline inaltérée, puis à 303-306° un produit huileux, jaune, qui cristallise dans le récipient. On dissout ce produit dans l'alcool absolu et on traite la solution par un courant de gaz chlorhydrique : on voit alors se déposer le chlorhydrate de la nouvelle base ; on purifie ce sel par cristallisation dans l'alcool absolu, puis on le dissout dans l'eau et on le décompose par le carbonate de sodium : on termine la purification de la base par dissolution dans l'éther et par cristallisation dans l'eau.

L'αα-diméthylbipyridyle cristallise en grandes lamelles blanches et brillantes, renfermant 4 molécules d'eau ; elle se déshydrate

dans l'air sec ; elle est à peine volatile avec la vapeur d'eau ; et paraît plus soluble à froid qu'à chaud dans ce liquide ; son odeur est faible et caractéristique ; elle est assez soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, la ligroïne chaude : à l'état hydraté, elle fond à 37-38° ; à l'état anhydre, à 84°. Elle forme avec l'iodure de méthyle, un produit d'addition cristallisé ; ses solutions donnent un précipité avec l'eau de brome, et une coloration rougeâtre avec le ferrocyanure de potassium.

Le *chlorhydrate* $C^{12}H^{12}Az^2.2HCl$ cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles incolores et brillantes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther ; la solution aqueuse est acide au papier. Ce sel est hygroscopique ; chauffé, il se sublime sans fondre.

Le *picrate* $C^{12}H^{12}Az^2.2C^6H^3Az^3O^7$ est un précipité cristallin, jaune, très peu soluble, qui brunit à 230° et qui fond en se décomposant à 240°.

Le *chlorostannate* cristallise en longues aiguilles prismatiques jaunes et brillantes, fusibles à 179-180°. Le *chlorozincate* forme des aiguilles prismatiques, groupées en faisceaux.

Le *chloroplatinate* $C^{12}H^{12}Az^2.2HCl.PtCl^4$ se présente en grandes lamelles orangées, très peu solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool.

Le *chloraurate* $C^{12}H^{12}Az^2.2HCl.2AuCl^3$ cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles d'un jaune foncé, fusibles à 209-210°.

Le *chloromercurate* $C^{12}H^{12}Az^2.2HCl.6HgCl^2$ forme des lamelles brillantes, tétragonales, qui brunissent à 210° et qui fondent à 220° ; il est assez soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique très étendu, presque insoluble à froid dans ce liquide.

Acide α-méthyl-bipyridyle-α-carbonique

$$CH^3.C^5H^3Az.C^5H^3Az.CO^2H + 5H^2O.$$

— On le prépare en oxydant l'αα-diméthylbipyridyle par une solution aqueuse de permanganate de potassium ; on commence l'oxydation à froid et on l'achève au bain-marie. Purifié à l'état de sel d'argent, cet acide cristallise en aiguilles brillantes, légèrement jaunâtres, fusibles avec décomposition à 193°, très solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Sa solution aqueuse donne avec le sulfate ferreux une coloration orangée.

α-Méthyl-bipyridyle $CH^3.C^5H^3Az.C^5H^4Az$. — On l'obtient en chauffant l'acide précédent pendant deux à trois heures à 180-190° avec de l'acide acétique cristallisable. On chasse l'acide

acétique par évaporation et on précipite le résidu par le carbonate de sodium ; on achève la purification par une dissolution dans l'éther, suivie d'une cristallisation dans l'eau. Cette base fond, après dessiccation, à 94°. AD. F.

Sur quelques dérivés benzyliques de la pipéridine, de la tétrahydroquinoléine et de la pyridine, et sur un nouveau mode de formation des benzylénimides ; E. LELLMANN et **J. PEKRUN** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 40 à 61). — *p.-Nitrobenzyl-pipéridine* $C^7H^6(AzO^2)AzC^5H^{10}$. — La réaction entre la pipéridine et le chlorure de nitrobenzyle est tellement énergique qu'il faut opérer en solution alcoolique : on verse peu à peu la solution de 5 grammes de chlorure de nitrobenzyle dans celle de 5 à 6 grammes de pipéridine. On termine la réaction en faisant bouillir, on distille l'alcool, puis on traite le résidu par l'eau, qui dissout le chlorhydrate de pipéridine et laisse le dérivé benzylé sous forme d'une huile brune qu'on purifie par distillation avec la vapeur d'eau. La p.-nitrobenzyl-pipéridine se concrète facilement en une masse cristalline fusible à 34° ; elle cristallise dans l'éther de pétrole en grandes tables transparentes jaunes ; elle est soluble dans tous les dissolvants organiques. Son *chlorhydrate* cristallise dans l'alcool bouillant en prismes brun clair, fusibles à 230° ; le chloroplatinate est un précipité amorphe, instable à chaud.

P.-amidobenzyle-pipéridine $C^7H^6(AzH^2)AzC^5H^{10}$. — Obtenue en réduisant la base nitrée par le chlorure stanneux, elle cristallise dans la ligroïne chaude en aiguilles asbestoïdes, fusibles à 87°, peu solubles dans l'eau. Son *chlorhydrate*

$$HCl.AzH^2.C^7H^6.C^5H^{10}Az.HCl$$

cristallise en petites aiguilles très solubles. Son dérivé azoïque donne avec la diméthylaniline une matière colorante brune, cristallisable dans l'alcool en aiguilles d'un jaune d'or, qui fondent à 109° et se dissolvent dans les acides avec une couleur violette ; c'est la *diméthylanilinazobenzyle-pipéridine*

$$(CH^3)^2AzC^6H^4.Az^2C^7H^6.AzC^5H^{10}.$$

P.-amidochlorobenzyle-pipéridine

$$AzH^2(C^6H^3ClCH^2)AzC^5H^{10}.$$

— Elle résulte d'une réaction secondaire accompagnant la réduction de la base nitrobenzylée, et se rencontre dans les eaux-mères

ligroïques d'où s'est séparée la base amidée et d'où elle se sépare à la longue en prismes compacts fondant, après une nouvelle cristallisation, à 71°; mais, après sa transformation en chlorhydrate, elle ne fond qu'à 76-76°5.

O.-nitrobenzylpipéridine.—On la prépare comme le dérivé *para*; c'est une huile jaune incristallisable, volatile avec la vapeur d'eau. Son chlorhydrate se ramollit à 124°, mais ne fond complètement qu'à 209°. L'*o.-amidobenzylpipéridine* résultant de sa réduction cristallise dans la ligroïne en tables rhombiques limpides, presque incolores, fusibles à 82°,5.

M.-nitrobenzylpipéridine. — C'est une huile incristallisable, distillant difficilement avec la vapeur d'eau. Son chlorhydrate cristallise en lamelles rhombiques jaunes. Le dérivé *m.-amidé* cristallise dans l'éther de pétrole en fines aiguilles qui fondent à 112°.

P.-nitrobenzyle-tétrahydroquinoléine $C^7H^6(AzO^2).AzC^9H^{10}$. — La combinaison du chlorure de nitrobenzyle avec la tétrahydroquinoléine est beaucoup moins énergique qu'avec la pipéridine. Après ébullition et distillation de l'alcool employé comme dissolvant, le résidu huileux rouge se concrète par l'addition d'éther. Dissous dans l'alcool bouillant ou dans l'éther, il cristallise alors en primes striés durs, rouge clair, fusibles à 102°. Son chloroplatinate est peu soluble.

Le *dérivé o.-nitré* cristallise en tables d'un rouge brun, fusibles à 111°. Le dérivé *méta* fond à 99° et cristallise dans l'alcool chaud en prismes courts, d'un rouge de feu, peu solubles dans l'éther, l'alcool froid, le chloroforme et les acides étendus.

La *m.-amidobenzyltétrahydroquinoléine* cristallise dans l'alcool aqueux en longues aiguilles aplaties brunâtres, fusibles à 82°.

Chlorure de p.-nitrobenzylpyridine $\begin{matrix}C^7H^6(AzO^2)\\Cl\end{matrix}\!\!>AzC^5H^5$. — Il se sépare lorsqu'on chauffe au bain-marie une solution de chlorure de p.-nitrobenzyle dans la pyridine; la température s'élève à 116°, et le produit se prend en une masse cristalline. Débarrassé par expression et volatilisation de l'excès de pyridine, le produit est une poudre jaunâtre, qui cristallise dans l'alcool, par addition d'éther, en prismes brillants, jaunes, fusibles à 103°. Le *chloroplatinate* $(C^7H^6(AzO^2)ClAzC^5H^5)^2PtCl^4$ cristallise en lamelles d'un jaune d'or, fondant à 220° en se décomposant. Réduit à chaud par l'étain et HCl, il donne le *chlorhydrate du chlorure amidé* $C^6H^5Az<\begin{matrix}Cl\\C^7H^6AzH^2\end{matrix}.HCl$ qui cristallise par concentration, après

séparation de Sn par H^2S, en une masse cristalline jaune, peu soluble dans l'alcool, fusible à 183-185° et se décomposant vers 200° d'après l'équation :

$$C^6H^4\begin{cases}AzHH.HCl\\CH^2.ClAzC^6H^5\end{cases} = \underset{\text{Benzylénimide.}}{C^6H^4\begin{cases}AzH.HCl\\|\\CH^2\end{cases}} + \underset{\text{Sel de pyridine.}}{C^5H^5Az.HCl.}$$

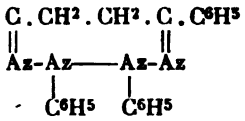
La p.-benzylénimile, antérieurement décrite par MM. Lellmann et Stickel (*Bull.*, t. **47**, p. 256), est une poudre amorphe, qui fond à 168-178°.

Chlorure d'o.-nitrobenzylpyridine. — Obtenu comme le dérivé *para*, il cristallise dans l'alcool éthéré en prismes jaunes, durs, fusibles à 76° et se décomposant au delà. Son chloroplatinate cristallise en lamelles jaunes. Le *chlorhydrate du dérivé amidé* est une poudre à peine cristalline, qui fond à 169° et se décompose à à 210° en chlorhydrate de pyridine et chlorhydrate de *o.-benzylénimide*. Cette dernière base est une poudre ténue, rouge-brun, qui ne fond pas à 290°.

Chlorure de m.-nitrobenzylpyridine. — Aiguilles aplaties jaunâtres, commençant à fondre vers 70° et complètement fondues à 100° ; le chloroplatinate cristallise en petites aiguilles jaunes. Le *chlorhydrate amidochloré*, qui en dérive, est une poudre blanche se décomposant à 225°. La m.-benzylénimide, qui résulte de cette décomposition est une poudre amorphe jaune, fusible entre 120 et 145°. Il est probable que les trois benzylénimides citées ici ne sont pas représentées par la formule simple C^7H^7Az, mais qu'elles constituent des polymères ou des mélanges de polymères. ED. W.

Sur la tétraphényle-tétracarbazone ; Jul. CULMANN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **258**, p. 235-242). — L'auteur avait pour but la recherche de la constitution du composé $C^{14}H^{11}Az^2$ obtenu par M. O. Hess en traitant la bromacétophénone par la phénylhydrazine (*Bull.*, t. **47**, p. 211). La formule de ce corps doit être doublée, ce qui résulte des données cryoscopiques. Elle représente alors 4 groupes C^6H^5 et un noyau $C^4H^4Az^4$ (*tétracarbazone*). Le composé en question fournit par l'action des acides (de préférence HCl en solution concentrée) de l'aniline, ainsi qu'une base $C^{22}H^{17}Az^3$ et un autre composé $C^{22}H^{18}Az^2$. Ce dernier fournit du *diphénacyle* $C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO.C^6H^5$ par l'action de SO^4H^2 étendu et bouillant. L'auteur en déduit pour le composé $C^{28}H^{24}Az^4$

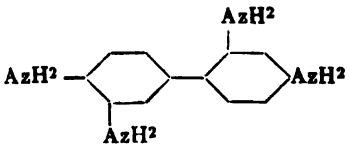
ou $(C^6H^5)^4C^4H^4Az^4$, qu'il nomme *tétraphényle-tétracarbazone*, la formule de structure



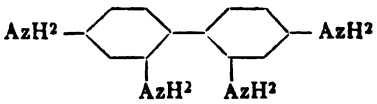
Le composé $C^{22}H^{18}Az^2$ résulte de $C^{28}H^{24}Az^4$ par élimination de $C^6H^6Az^2$ (sous quelle forme? c'est ce qui n'est pas éclairci; dans tous les cas il y a beaucoup d'aniline de produite). Il se sépare de la solution chlorhydrique alcoolique par l'addition d'eau glacée. Il cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles jaunes, fusibles à 116°. Quant à sa constitution, elle paraît être celle d'un phénylhydrazide du diphénacyle.

Quant à la base $C^{22}H^{17}Az^3$ formée en même temps, elle est contenue dans l'eau-mère à l'état de *chlorhydrate*. Ce sel est soluble dans l'alcool chaud et dans l'eau; insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui la sépare en fines aiguilles incolores, fusibles au delà de 300°; sa solution aqueuse donne par l'addition d'acide azotique un dépôt cristallin d'*azotate*. Cette base dérive nettement de la tétrazone par élimination de 1 molécule d'aniline. ED. W.

Synthèse d'un diamidocarbazol au moyen de la benzidine; E. TÄUBER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3266). — L'auteur a décrit précédemment une métadiamidobenzidine [*Bull.* (3), t. **4**, p. 427], obtenue en nitrant la benzidine en présence d'acide sulfurique concentré, et en réduisant ce dérivé nitré. Il lui attribuait la formule :



en s'appuyant sur ce fait que les essais de transformation de ce corps en diamidocarbazol avaient échoué, et que par conséquent cette formule était plus admissible que la suivante:



La transformation en dérivé du carbazol se produit toutefois en opérant de la façon suivante : on chauffe 1 partie de chlorhydrate

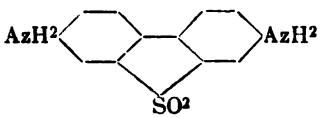
de m.-diamidobenzidine avec 6 parties d'acide chlorhydrique à 18 0/0 en tubes scellés à 180-190° pendant 10 heures. Le contenu des tubes, évaporé à sec, est repris par de l'eau bouillante, décoloré au noir animal, et décomposé à chaud par de l'acide sulfurique dilué. Le sulfate de diamidocarbazol se sépare par refroidissement en belles aiguilles incolores. La base cristallise en aiguilles brillantes, ne possédant pas de point de fusion déterminé. Elle noircit à 200° et prend ensuite un aspect goudronneux.

Ce diamidocarbazol, de formule :

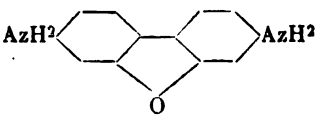
donne de belles matières colorantes tétrazoïques ayant des propriétés tinctoriales analogues à celles de la benzidine.

L'auteur avait signalé ce fait (*loc. cit.*) que les dérivés de la benzidine, substitués en méta- ne fournissent que des matières colorantes ternes et teignant mal le coton.

Au contraire lorsqu'il se forme latéralement une chaîne fermée, par anhydrisation ou par condensation, comme par exemple dans les deux amines suivantes :



benzidinesulfone.



Oxyde de diamidodiphénylène.

on obtient des couleurs azoïques aussi intéressantes que celles de la benzidine.

La benzidine diorthodisulfonée et la diorthodioxybenzidine n'offrent au contraire aucun intérêt au point de vue des matières colorantes. E. E.

Action de la phénylhydrazine sur les extraits tanniques ; C. BETTINGER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 125). — L'auteur a obtenu par cette action des combinaisons

hydraziniques incristallisables et qui n'ont pu être isolées complètement.

Dans une autre note (p. 134), l'auteur parle de l'action du cyanure de potassium et de l'hydroxylamine sur l'acide gallique et le tannin. Le premier reste à peu près inaltéré dans ces réactions ; le tannin est converti en acide gallique. ED. W.

Sur la cupréine ; A.-C. OUDEMANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1890, t. **9**, n° 4, p. 171). La cupréine se combine aux bases. Les dérivés calcique, plombique et argentique se forment par double décomposition entre un dérivé alcalin et un sel calcique, plombique ou argentique soluble.

Les dérivés sodique et potassique s'obtiennent en dissolvant l'alcaloïde dans un faible excès de lessive alcaline ; on ajoute alors de l'alcool fort et assez de lessive concentrée pour produire un dépôt cristallisé. On dissout ce dépôt en chauffant, puis on refroidit lentement. La cupréine potassique ou sodique se dépose alors en grandes écailles, qu'on essore à la trempe et entre des doubles de papier. Chauffés au-dessus de 120° ces dérivés alcalins paraissent se décomposer et se colorent en rouge.

Cupréine potassique $C^{19}H^{21}KAz^2O^2 + 8H^2O$. — Lamelles hexagonales ou cristaux aciculaires.

Cupréine sodique $C^{19}H^{21}NaAz^2O^2 + 5H^2O$. — Écailles grasses au toucher sans forme déterminée.

Cupréine ammonique. — La cupréine se dissout dans l'ammoniaque concentrée avec production d'une matière gélatineuse, d'où il est difficile d'isoler un corps pur.

L'auteur recherche comment le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde se modifie sous l'influence de quantités différentes d'alcalis et trouve : 1° que ce pouvoir rotatoire spécifique reste le même si l'on combine la cupréine à la potasse, la soude, la lithine ou la baryte, pourvu que la concentration soit la même et que les quantités de la base soient équivalentes ; 2° qu'en combinant la cupréine aux alcalis fixes, le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde diminue, toutes choses égales d'ailleurs, à mesure que le liquide contient une plus grande quantité de base ; 3° que le pouvoir rotatoire spécifique de la cupréine diminue à mesure que la solution est plus riche en alcaloïde ; 4° qu'on atteint le maximum du pouvoir rotatoire spécifique de la cupréine lorsqu'on a combiné une molécule de cet alcaloïde avec une molécule de KOH ou de NaOH.

La cupréine se comporte avec les acides comme une base diacide,

mais envers les bases, en vertu de son caractère phénolique, comme un acide monobasique.

Il existe probablement un rapport entre cette propriété et ce fait que le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde sous l'influence des acides diffère considérablement sous les deux états de saturation tandis qu'au contraire, lors de la formation d'un dérivé métallique qui ne s'accomplit que dans une seule proportion, ce pouvoir rotatoire spécifique reste à peu près invariable en présence d'un excès croissant d'alcali.

La formule $C^{19}H^{20}Az^2 < {OH \atop OH}$ (Hesse, *Bull.* t. **46**, p. 477) qui représente un phénol à 2 groupes hydroxyle parait inacceptable.

R. C.

Sur l'isocinchonine; O. HESSE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **260**, p. 213-226). — Cet isomère de la cinchonine a été mentionné dans un travail antérieur de l'auteur (*Bull.* (3), t. **9**, p. 128). Il a été obtenu, en outre, par divers autres auteurs (Comstock et Kœnigs, *Bull.*, t. **49**, p. 827; Caventou et Girard, *Bull.*, t. **49**, p. 88; Jungfleisch et Léger, *Bull.*, t. **49**, p. 743). Pour le préparer on dissout 30 grammes de sulfate de cinchonine dans 150 grammes d'acide sulfurique concentré; après vingt-quatre heures on verse la solution dans de l'eau froide, on la neutralise à peu près par la soude, puis, après refroidissement du mélange, on ajoute un excès de soude et on extrait l'alcaloïde par l'éther. Après avoir distillé la majeure partie de l'éther, le liquide restant abandonne d'abord de petites aiguilles (A); par une nouvelle concentration, le résidu se prend en une masse cristalline, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation; c'est l'*isocinchonine* $C^{19}H^{22}Az^2O$ qui se présente en cristaux brillants, fusibles à 125°, et volatils sans décomposition; on peut la distiller dans un courant d'hydrogène. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, le chloroforme, insoluble dans l'eau et dans les alcalis; elle est alcaline au tournesol, neutre à la phénolphtaléine. Elle est lévogyre $\alpha_{(D)} = -53°,7$ pour $p = 1$ et $t = 15°$; $= -55°,6$ pour $p = 3$. Ses sels sont amers, non fluorescents, précipitables par l'ammoniaque; le précipité est résineux et un peu soluble dans AzH^3. Le *chlorhydrate neutre* $C^{19}H^{22}Az^2O.HCl + H^2O$ cristallise en prismes hexagonaux, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther; déshydratés (à 140°) ils fondent à 201°. $\alpha_{(D)} = -71°,2$ en solution aqueuse (pour $p = 2$), $-28°,3$ pour $p = 2$ et $-149°$ en solution chloroformique à 22°, pour $p = 2$. Le *chloroplatinate*

$(C^{19}H^{22}Az^2O)^2.PtCl^6H^2 + 3H^2O$ est un précipité peu soluble dans l'eau froide; le *chloroplatinate acide* $C^{19}H^{22}Az^2O.PtCl^6H^2 + 2H^2O$ est un précipité amorphe, qui se tranforme à chaud en aiguilles renfermant 1 H^2O. Le *chloraurate acide* est amorphe et très peu soluble. Le *choromercurate* $C^{19}H^{22}Az^2O.HCl.HgCl^2$ se précipite à chaud en petites aiguilles. Le *chlorozincate* $C^{19}H^{22}Az^2O.HCl.ZnCl^2$ se dépose en petites aiguilles solubles dans l'eau bouillante, ainsi que l'*iodhydrate neutre* $C^{19}H^{22}AzO.HI + H^2O$ et le *sulfocyanate* $C^{19}H^{22}AzO.CAzSH$. Le *sulfate neutre*, soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise en prismes orthorhombiques; le *sulfate acide*, en aiguilles déliées. L'*oxalate neutre* $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2C^2H^4O^2$ est en aiguilles incolores solubles dans l'eau.

La cinchonicine n'a pas pu être convertie en isocinchonine et la transformation inverse n'a pas non plus été observée.

Quant à la première cristallisation (A), elle renferme de l'*apocinchonine* et l'*hydrocinchonine*, base que MM. Caventou et Willm ont rencontrée dans le sulfate de cinchonine du commerce et qu'on n'a jusqu'à présent pu isoler qu'en oxydant la cinchonine par le permanganate. Pour l'isoler de l'apocinchonine dans la cristallisation A, on dissout ces bases dans SO^4H^2 à 80-100° et on oxyde la solution étendue d'eau par quelques gouttes de permanganate; après précipitation ultérieure des bases, on reprend celles-ci par l'éther, qui ne dissout que l'apocinchonine.

Ayant traité le bisulfate de cinchonine par l'acide sulfurique étendu et bouillant, suivant les indications de MM. Jungfleisch et Léger, l'auteur n'a observé la formation ni des deux oxycinchonines, ni de cinchonibine, mais seulement l'apocinchonine et la cinchonigine, qui est identique avec l'isocinchonine; quant à la cinchonitine et la cinchoniline, il les regarde comme identiques avec l'hydrocinchonine et l'apocinchonine. Les bases obtenues par l'action de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique sur la cinchonine (Caventou et Girard) sont l'hydrocinchonine, l'isocinchonine et une base qui paraît être identique à celle que fournit l'oxalate de cinchonicine traité par l'acide sulfurique.

SIR. W.

Sur la vératrine cristallisée; F. W. AHRENS *ch. G.*, t. **22**, p. 2700). — *Action du br* [illegible] lorsqu'[illegible] à froid la vératrine par l'eau de bro[illegible] jaunâtre, amorphe, insoluble da[illegible] l'éther, et dont la formule est C[illegible]

Soumise à l'action de la po[illegible] forme en $C^{32}H^{49}AzO^9Br^2$, c[illegible]

Ces deux composés sont des produits d'addition.

Décomposition de la vératrine. — 1° Par les alcalis. En décomposant la vératrine soit par la potasse aqueuse concentrée, froide, soit par l'eau de baryte à l'ébullition, soit par l'ammoniaque à la température ordinaire ou mieux à 200°, en tube scellé, l'auteur a obtenu les mêmes produits de décomposition. Ce sont l'acide angélique et la cévine.

2° Par l'acide chlorhydrique concentré. La vératrine, soumise pendant quelques heures à l'action d'une solution concentrée, bouillante d'acide chlorhydrique, fournit une solution rouge ; l'éther enlève à cette solution une forte proportion d'acide tiglique ; la solution acide rouge est alors évaporée à sec et fournit une masse amorphe, dont la composition est à peu près constante.

Elle donne à l'analyse : C=73,28 0/0 ; H=8,2 0/0 ; Cl=7,5 0/0 ; Az=2,9 0/0.

Oxydation de la vératrine. — L'acide nitrique brûle complètement cette base : l'acide chromique fournit un peu d'acide carbonique et de l'aldéhyde éthylique ; le permanganate donne les acides acétique et oxalique.

Distillation sèche. — La vératrine, distillée vivement dans une petite cornue de verre, fournit de l'acide tiglique et une base, la β-picoline, identique à celle que Stöhr a retirée de la strychnine.

Dans cette opération, l'auteur avait de plus remarqué la présence d'une petite quantité d'une base secondaire ; il a pu l'obtenir en proportion notable en effectuant la décomposition de la vératrine en présence de chaux. On opère comme suit : la vératrine, mélangée avec trois fois son poids de chaux vive, est introduite dans un tube à combustion. A l'extrémité du tube on adapte un appareil de Liebig rempli d'acide chlorhydrique, suivi d'un second appareil rempli de brome. On opère la distillation en ayant soin de ne pas trop élever la température ; pendant toute l'opération, on remarque le dégagement d'un gaz combustible. Les produits obtenus sont : de la β-picoline et la base secondaire déjà observée ; celle-ci est transformée en dérivé nitrosé, pour la séparer de la β-picoline ; régénérée de celui-ci, elle a été identifiée avec la β-pipécoline. L'appareil à brome contenait du bromure d'isobutylène $(CH^3)^2=CBr-CH^2Br$. V. A.

Sur la vératrine ; S. STRANSKY (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 482-486). — En faisant bouillir un mélange de vératrine commerciale et de potasse alcoolique, l'auteur a obtenu, conformément aux indications de Bosetti, un mélange de cévidine et de vératroïne,

opérant comme il suit : on dissout 2 grammes de sulfate de berbérine dans un mélange de 100 grammes d'eau et de 100 grammes d'alcool au bain-marie, on porte le liquide à l'ébullition et on y ajoute 150 grammes de sulfure d'ammonium jaune : on voit peu à peu se déposer des aiguilles rougeâtres qui, après lavage à l'alcool et à l'éther, présentent la composition ci-dessus. Si l'on répète la même opération avec du polysulfure d'ammonium d'un brun clair, on obtient un composé ressemblant au précédent, mais ayant pour formule $(C^{20}H^{17}AzO^4)^2H^2S^6$.

Hydroberbérine. — L'hydroberbérine se produit lorsqu'on traite une solution sulfurique faible de sulfate de berbérine par le zinc et l'acide acétique, au bain-marie, jusqu'à coloration jaune du liquide ; on précipite alors par un excès d'ammoniaque, on sèche à 100°, on redissout dans le chloroforme et on précipite par l'alcool. On obtient ainsi des cristaux jaunâtres, appartenant au système clinorhombique, et ayant pour formule $C^{20}H^{21}AzO^4$ et fondant à 166°,5.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique, d'après la méthode de Zeisel, l'hydroberbérine perd, comme la berbérine elle-même, deux groupes méthyle, contenus dans la molécule à l'état de méthoxyle.

L'hydroberbérine se combine à la température du bain-marie avec l'iodure de méthyle, en donnant des cristaux jaunâtres, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, fusibles à 228-235° et renfermant $C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3I + H^2O$.

Traité au bain-marie par l'eau et le chlorure d'argent, cet iodométhylate se convertit en *chlorométhylate*, $C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3Cl + 3H^2O$; ce sel forme des cristaux qui se déshydratent à 100-105°. Par double décomposition, il permet de préparer le *nitrométhylate* $C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3.AzO^3H + H^2O$, aiguilles jaunâtres, qui fondent en se décomposant à 251-252°. Le chlorométhylate forme des combinaisons avec les chlorures d'or et de platine : le *chloraurate* $C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3Cl.AuCl^3$ se présente en petits cristaux orangés, fusibles à 198-199° ; le *chloroplatinate* $(C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3Cl)^2PtCl^4$ est une poudre jaune, amorphe, peu soluble dans l'alcool et dans l'eau.

L'iodométhylate d'hydroberbérine n'est pas attaqué par la potasse aqueuse au bain-marie ; l'oxyde d'argent le transforme au contraire en un *hydrate* $C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3.OH + 4H^2O$, qui, cristallisé dans l'acétone bouillante, forme une poudre jaunâtre, fusible, après dessiccation, à 162-164°, très soluble dans le chloroforme, l'éther de pétrole, l'acétate d'éthyle, les alcools méthylique et

Une solution aqueuse de sulfate de berbérine donne, par l'addition d'un excès d'eau de brome, un précipité jaune, amorphe, renfermant $C^{20}H^{17}AzO^4.Br^4.HBr+H^2O$; par des lavages à l'alcool froid, ce corps perd 2 atomes de brome et présente alors la composition $C^{20}H^{17}AzO^4.Br^2.HBr$; enfin, traité par l'alcool chaud, ce nouveau composé perd encore 2 atomes de brome et se convertit en bromhydrate de berbérine $C^{20}H^{17}AzO^4$ $HBr+2H^2O$.

Bromoforme-berbérine. — La berbérine récemment précipitée se dissout dans le bromoforme : la solution abandonne par évaporation à basse température des cristaux ayant pour composition $C^{20}H^{17}AzO^4.CHBr^3$. Cette combinaison est instable et se détruit par les dissolvants neutres; traitée par le chloroforme, elle se convertit en chloroforme-berbérine $C^{20}H^{17}AzO^4.CHCl^3$.

Dichloroforme-berbérine $C^{20}H^{17}AzO^4.2CHCl^3$. — On obtient cette combinaison en dissolvant à chaud la chloroforme-berbérine dans un peu de chloroforme, et en ajoutant de l'alcool à la liqueur : elle se présente en longs cristaux prismatiques, qui perdent à 100° une molécule de chloroforme.

Alcool-berbérine $C^{20}H^{17}AzO^4.C^2H^6O$. — Masse cristalline jaune, obtenue en abandonnant à basse température une dissolution de berbérine dans un mélange d'alcool et d'éther : l'eau dédouble ce corps en ses composants.

La berbérine, récemment précipitée, agitée à froid avec du bromure d'éthylène en présence d'un excès de soude, se convertit en bromhydrate de berbérine $C^{20}H^{17}AzO^4.HBr+2H^2O$. Le chlorure d'éthylène fournit dans les mêmes conditions du chlorhydrate de berbérine $C^{20}H^{17}AzO^4.HCl+2H^2O$.

Au contraire, l'iodure d'éthyle donne par un traitement analogue un produit d'addition $C^{20}H^{17}AzO^4.C^2H^5I$, qui cristallise dans l'alcool faible en aiguilles orangées : traitée par l'oxyde d'argent et l'eau, cette combinaison donne un produit cristallisable, qui paraît renfermer un mélange de l'hydrate d'ammonium correspondant et du carbonate de cet ammonium; soumis à l'action de l'acide chlorhydrique, cet hydrate d'ammonium impur se convertit en aiguilles jaunes ayant pour formule $C^{20}H^{17}AzO^4.C^2H^5Cl+4H^2O$.

L'iodure d'amyle s'unit avec la berbérine dans les mêmes conditions que l'iodure d'éthyle : l'iodo-amylate $C^{20}H^{17}AzO^4.C^5H^{11}I$ cristallise dans l'alcool faible en aiguilles jaunes.

Le sulfure d'ammonium réagit sur le sulfate de berbérine et sur la berbérine libre en donnant, suivant les conditions de l'expérience, des produits amorphes ou un composé cristallisé. On obtient des aiguilles rougeâtres ayant pour composition $(C^{20}H^{17}AzO^4)^2H^2S^5$ en

Chauffée au bain-marie avec de l'iodure d'éthyle, l'éthylhydroberbérine régénère l'iodéthylate d'hydroberbérine.

Une solution chloroformique d'hydroberbérine, traitée à une température inférieure à 0° par une solution chloroformique de brome, fournit un précipité amorphe d'un brun rougeâtre, qui, après lavage au chloroforme, présente la composition

$$C^{20}H^{21}AzO^4.Br^4.HBr;$$

chauffé pendant longtemps à 100°, ce corps perd du brome et de l'acide bromhydrique et paraît se transformer en une dibromohydroberbérine. On peut faire cristalliser le perbromure dans le chloroforme, et on l'obtient alors en aiguilles brillantes, rougeâtres, qui ne fondent pas encore à 270°.

Chauffé avec de la potasse alcoolique au bain-marie, le bromhydrate du tétrabromure précédent donne du bromure de potassium et un composé, qui cristallise dans l'acétate d'éthyle en aiguilles jaune-citron, fusibles à 148-151°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, et paraissant avoir la composition d'une *monobromohydroberbérine*. AD. F.

Sur quelques dérivés de la morphine; W. DANCKWORT [*Arch. de Pharm.* (3), t. **28**, p. 572-596]. — *Dérivés acétylés de la morphine.* — La *diacétylmorphine*

$$C^{17}H^{17}AzO^3(C^2H^3O)^2$$

peut être obtenue au moyen de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle : ce dernier réactif est celui qui fournit les meilleurs résultats, au point de vue de la pureté du produit. On chauffe au bain-marie la morphine avec un excès de chlorure d'acétyle, dans un appareil à reflux ; au bout de quatre heures, on distille l'excès de réactif, on reprend le produit par l'eau, on précipite par le carbonate de sodium et on fait recristalliser dans l'acétate d'éthyle. La diacétylmorphine forme des cristaux anhydres, fusibles à 169°.

Le *chloroplatinate* $[C^{17}H^{17}AzO^3(C^2H^3O)^2.HCl]^2PtCl^4$ et le *chloraurate* $C^{17}H^{17}AzO^3(C^2H^3O)^2.HCl.AuCl^3$ sont amorphes et anhydres.

La diacétylmorphine se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans donner de coloration ; l'acide azotique concentré donne une solution jaune, qui passe peu à peu au vert clair ; la solution sulfurique chauffée à 100° pendant une demi-heure prend, par l'addition d'acide nitrique, une coloration rouge sang. Le chlorure ferrique ne donne pas de coloration ; l'acide iodique n'est pas réduit. Le

éthylique. Chauffé à 100° dans un courant d'hydrogène, ce composé se transforme en *méthylhydroberbérine* $C^{21}H^{23}AzO^4+H^2O$; ce dernier corps cristallise dans un mélange de chloroforme et d'éther en fines aiguilles incolores, fusibles avec décomposition à 224-226°.

Le *sulfate de méthylhydroberbérine* $C^{21}H^{23}AzO^4.SO^4H^2+1,5H^2O$ forme des cristaux solubles dans l'eau. Le *chloraurate*

$$C^{21}H^{23}AzO^4.HCl.AuCl^3+2H^2O$$

est un précipité qui commence à fondre à 130°.

L'hydroberbérine s'unit à l'iodure d'éthyle pour donner un *iodéthylate* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5I+H^2O$, qui se présente en cristaux prismatiques jaunâtres, fusibles à 218-219° : les eaux-mères abandonnent par évaporation des cristaux brillants, d'un brun foncé, presque insolubles dans l'alcool bouillant et renfermant $C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5I.I^2$. L'iodéthylate d'hydroberbérine n'est pas attaqué par la potasse au bain-marie.

Le *chloréthylate d'hydroberbérine* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5Cl+2,5H^2O$, se présente en belles aiguilles incolores; on l'obtient par l'action du chlorure d'argent sur l'iodéthylate; il retient une demi-molécule d'eau à 105°, fond à 138-140° dans cette eau de cristallisation, puis se solidifie et fond une seconde fois en se décomposant à 225°.

Le *nitro-éthylate* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5.AzO^3H+H^2O$ cristallise en aiguilles jaunâtres, qui fondent en se décomposant à 243-244°.

Le *chloraurate* $C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3Cl.AuCl^3$ fond à 179-180°; on peut le faire cristalliser dans l'eau alcoolisée bouillante. Le *chloroplatinate* $(C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3Cl)^2PtCl^4$ cristallise dans un mélange bouillant d'alcool et d'acide chlorhydrique en petites aiguilles orangées, qui se décomposent en fondant à 227-228°.

En traitant l'iodéthylate d'hydroberbérine par l'oxyde d'argent en présence d'alcool à 50 0/0 au bain-marie, on obtient un *hydrate d'ammonium* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5OH+4H^2O$ qui, cristallisé dans l'acétone, forme une poudre incolore, très amère et fusible à 158-161°. Chauffé à 100°, ce composé se convertit en *éthylhydroberbérine* $C^{22}H^{25}AzO^4+4H^2O$, aiguilles incolores, qui après cristallisation dans un mélange d'alcool, de chloroforme et d'acétate d'éthyle, fondent en se décomposant à 233-235°, après avoir perdu à 100° 2 molécules d'eau.

Le *chloraurate d'éthylhydroberbérine* $C^{22}H^{25}AzO^4.HCl.AuCl^3$ est amorphe, rougeâtre, et fond à 181-182°. Le *chloroplatinate* $(C^{22}H^{25}AzO^4.HCl)^2PtCl^4$ est une poudre orangée, amorphe, fusible à 218-219°.

Chauffée au bain-marie avec de l'iodure d'éthyle, l'éthylhydroberbérine régénère l'iodéthylate d'hydroberbérine.

Une solution chloroformique d'hydroberbérine, traitée à une température inférieure à 0° par une solution chloroformique de brome, fournit un précipité amorphe d'un brun rougeâtre, qui, après lavage au chloroforme, présente la composition

$$C^{20}H^{21}AzO^{4}.Br^{4}.HBr;$$

chauffé pendant longtemps à 100°, ce corps perd du brome et de l'acide bromhydrique et paraît se transformer en une dibromohydroberbérine. On peut faire cristalliser le perbromure dans le chloroforme, et on l'obtient alors en aiguilles brillantes, rougeâtres, qui ne fondent pas encore à 270°.

Chauffé avec de la potasse alcoolique au bain-marie, le bromhydrate du tétrabromure précédent donne du bromure de potassium et un composé, qui cristallise dans l'acétate d'éthyle en aiguilles jaune-citron, fusibles à 148-151°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, et paraissant avoir la composition d'une *monobromohydroberbérine*. AD. F.

Sur quelques dérivés de la morphine; W. DANCKWORT [*Arch. de Pharm.* (3), t. **28**, p. 572-596]. — *Dérivés acétylés de la morphine.* — La *diacétylmorphine*

$$C^{17}H^{17}AzO^{3}(C^{2}H^{3}O)^{2}$$

peut être obtenue au moyen de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle : ce dernier réactif est celui qui fournit les meilleurs résultats, au point de vue de la pureté du produit. On chauffe au bain-marie la morphine avec un excès de chlorure d'acétyle, dans un appareil à reflux ; au bout de quatre heures, on distille l'excès de réactif, on reprend le produit par l'eau, on précipite par le carbonate de sodium et on fait recristalliser dans l'acétate d'éthyle. La diacétylmorphine forme des cristaux anh[illegible]s, fusibles à 189°.

Le *chloroplatinate* [$C^{17}H^{17}AzO^{3}(C^{2}H^{3}O)^{2}$[illegible]$PtCl^{4}$ et le *chloraurate* $C^{17}H^{17}AzO^{3}(C^{2}H^{3}O)^{2}.HC$[illegible]orphes et anhydres.

La diacétylmorphine se [illegible]e sulfurique sans donner de coloratio[illegible] solution jaune, qui pas[illegible]rique chauffée à 100° [illegible] d'acide nitrique, une [illegible] ne donne pas de c[illegible]

réactif d'Erdmann dissout la diacétylmorphine avec une coloration jaune faible ; la solution sulfurique d'acide vanadique, avec une coloration rougeâtre ; le réactif de Fröhde, avec une coloration rouge cerise, qui passe peu à peu au rouge sale, puis au jaune.

On n'a pas réussi à préparer de dérivés nitrés ni bromés de la diacétylmorphine. Soumise à l'ébullition avec de l'eau, la diacétylmorphine se convertit en *α-monoacétylmorphine;* cette base, déjà obtenue par Beckett et Wright au moyen de la morphine et de l'acide acétique, donne un *chlorhydrate* $C^{17}H^{18}AzO^3(C^2H^3O)$ HCl très peu soluble, et un *chloroplatinate*

$$[C^{17}H^{18}AzO^3(C^2H^3O).HCl]^2PtCl^4,$$

amorphe. Elle présente les réactions suivantes : l'acide sulfurique concentré la dissout sans se colorer ; l'acide nitrique concentré donne une solution rouge sang, qui passe peu à peu au jaune ; la solution sulfurique, chauffée à 100° pendant une demi-heure, prend par addition d'acide nitrique une coloration rouge sang. Le chlorure ferrique ne donne pas de coloration. L'acide iodique est réduit. Le réactif d'Erdmann dissout l'α-acétylmorphine avec coloration jaune ; la solution sulfurique d'acide vanadique, avec une coloration indécise, passant du rouge au bleu, puis au vert ; le réactif de Fröhde donne une belle coloration violette, qui passe rapidement au bleu, puis au jaune. L'α-acétylmorphine fond à 187°.

La *β-acétylmorphine* peut être préparée, d'après les indications de Beckett et Wright, en chauffant pendant cinq heures à 160° un mélange en proportions moléculaires de morphine sèche et d'anhydride acétique. Elle est amorphe et se décompose vers 180°. Le *chlorhydrate* est très soluble ; le *chloroplatinate*

$$[C^{17}H^{18}AzO^3(C^2H^3O)HCl]^2PtCl^4$$

est amorphe et anhydre.

Beckett et Wright ont décrit une γ-acétylmorphine [illegible]
duirait en même te[illegible] acétylmorphine [illegible] n
r[illegible] cette b[illegible] stat[illegible] à
[illegible] préser[illegible] tylmorphine [illegible] for-
[illegible] . 349)
[illegible] e dans
[illegible] s le pé-
[illegible] quement
[illegible] ard de la
[illegible] incristalli-
[illegible] bien. Le

hydraziniques incristallisables et qui n'ont pu être isolées complètement.

Dans une autre note (p. 134), l'auteur parle de l'action du cyanure de potassium et de l'hydroxylamine sur l'acide gallique et le tannin. Le premier reste à peu près inaltéré dans ces réactions ; le tannin est converti en acide gallique. ED. W.

Sur la cupréine ; A.-C. OUDEMANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1890, t. **9**, n° 4, p. 171). La cupréine se combine aux bases. Les dérivés calcique, plombique et argentique se forment par double décomposition entre un dérivé alcalin et un sel calcique, plombique ou argentique soluble.

Les dérivés sodique et potassique s'obtiennent en dissolvant l'alcaloïde dans un faible excès de lessive alcaline ; on ajoute alors de l'alcool fort et assez de lessive concentrée pour produire un dépôt cristallisé. On dissout ce dépôt en chauffant, puis on refroidit lentement. La cupréine potassique ou sodique se dépose alors en grandes écailles, qu'on essore à la trempe et entre des doubles de papier. Chauffés au-dessus de 120° ces dérivés alcalins paraissent se décomposer et se colorent en rouge.

Cupréine potassique $C^{19}H^{21}KAz^2O^2 + 8H^2O$. — Lamelles hexagonales ou cristaux aciculaires.

Cupréine sodique $C^{19}H^{21}NaAz^2O^2 + 5H^2O$. — Écailles grasses au toucher sans forme déterminée.

Cupréine ammonique. — La cupréine se dissout dans l'ammoniaque concentrée avec production d'une matière gélatineuse, d'où il est difficile d'isoler un corps pur.

L'auteur recherche comment le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde se modifie sous l'influence de quantités différentes d'alcalis et trouve : 1° que ce pouvoir rotatoire spécifique reste le même si l'on combine la cupréine à la potasse, la soude, la lithine ou la baryte, pourvu que la concentration soit la même et que les quantités de la base soient équivalentes ; 2° qu'en combinant la cupréine aux alcalis fixes, le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde diminue, toutes choses égales d'ailleurs, à mesure que le liquide contient une plus grande quantité de base ; 3° que le pouvoir rotatoire spécifique de la cupréine diminue à mesure que la solution est plus riche en alcaloïde ; 4° qu'on atteint le maximum du pouvoir rotatoire spécifique de la cupréine lorsqu'on a combiné une molécule de cet alcaloïde avec une molécule de KOH ou de NaOH.

La cupréine se comporte avec les acides comme une base diacide,

mais envers les bases, en vertu de son caractère phénolique, comme un acide monobasique.

Il existe probablement un rapport entre cette propriété et ce fait que le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde sous l'influence des acides diffère considérablement sous les deux états de saturation tandis qu'au contraire, lors de la formation d'un dérivé métallique qui ne s'accomplit que dans une seule proportion, ce pouvoir rotatoire spécifique reste à peu près invariable en présence d'un excès croissant d'alcali.

La formule $C^{19}H^{20}Az^2 < {OH \atop OH}$ (Hesse, *Bull.* t. **46**, p. 477) qui représente un phénol à 2 groupes hydroxyle paraît inacceptable.

R. C.

Sur l'isocinchonine; O. HESSE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **260**, p. 213-226). — Cet isomère de la cinchonine a été mentionné dans un travail antérieur de l'auteur (*Bull.* (3), t. **2**, p. 128). Il a été obtenu, en outre, par divers autres auteurs (Comstock et Kœnigs, *Bull.*, t. **49**, p. 827; Caventou et Girard, *Bull.*, t. **49**, p. 88; Jungfleisch et Léger, *Bull.*, t. **49**, p. 743). Pour le préparer on dissout 30 grammes de sulfate de cinchonine dans 150 grammes d'acide sulfurique concentré; après vingt-quatre heures on verse la solution dans de l'eau froide, on la neutralise à peu près par la soude, puis, après refroidissement du mélange, on ajoute un excès de soude et on extrait l'alcaloïde par l'éther. Après avoir distillé la majeure partie de l'éther, le liquide restant abandonne d'abord de petites aiguilles (A); par une nouvelle concentration, le résidu se prend en une masse cristalline, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation; c'est l'*isocinchonine* $C^{19}H^{22}Az^2O$ qui se présente en cristaux brillants, fusibles à 125°, et volatils sans décomposition; on peut la distiller dans un courant d'hydrogène. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, le chloroforme, insoluble dans l'eau et dans les alcalis; elle est alcaline au tournesol, neutre à la phénolphtaléine. Elle est lévogyre $\alpha_{(D)} = -53°,7$ pour $p = 1$ et $t = 15°$; $= -55°,6$ pour $p = 3$. Ses sels sont amers, non fluorescents, précipitables par l'ammoniaque; le précipité est résineux et un peu soluble dans AzH^3. Le *chlorhydrate neutre* $C^{19}H^{22}Az^2O.HCl + H^2O$ cristallise en prismes hexagonaux, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther; déshydratés (à 140°) ils fondent à 201°. $\alpha_{(D)} = -71°,2$ en solution aqueuse (pour $p = 2$), $-28°,3$ pour $p = 2$ et $-149°$ en solution chloroformique à 22°, pour $p = 2$. Le *chloroplatinate*

hydraziniques incristallisables et qui n'ont pu être isolées complètement.

Dans une autre note (p. 134), l'auteur parle de l'action du cyanure de potassium et de l'hydroxylamine sur l'acide gallique et le tannin. Le premier reste à peu près inaltéré dans ces réactions ; le tannin est converti en acide gallique. ED. W.

Sur la cupréine ; A.-C. OUDEMANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1890, t. **9**, n° 4, p. 171). La cupréine se combine aux bases. Les dérivés calcique, plombique et argentique se forment par double décomposition entre un dérivé alcalin et un sel calcique, plombique ou argentique soluble.

Les dérivés sodique et potassique s'obtiennent en dissolvant l'alcaloïde dans un faible excès de lessive alcaline ; on ajoute alors de l'alcool fort et assez de lessive concentrée pour produire un dépôt cristallisé. On dissout ce dépôt en chauffant, puis on refroidit lentement. La cupréine potassique ou sodique se dépose alors en grandes écailles, qu'on essore à la trempe et entre des doubles de papier. Chauffés au-dessus de 120° ces dérivés alcalins paraissent se décomposer et se colorent en rouge.

Cupréine potassique $C^{19}H^{21}KAz^2O^2 + 8H^2O$. — Lamelles hexagonales ou cristaux aciculaires.

Cupréine sodique $C^{19}H^{21}NaAz^2O^2 + 5H^2O$. — Écailles grasses au toucher sans forme déterminée.

Cupréine ammonique. — La cupréine se dissout dans l'ammoniaque concentrée avec production d'une matière gélatineuse, d'où il est difficile d'isoler un corps pur.

L'auteur recherche comment le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde se modifie sous l'influence de quantités différentes d'alcalis et trouve : 1° que ce pouvoir rotatoire spécifique reste le même si l'on combine la cupréine à la potasse, la soude, la lithine ou la baryte, pourvu que la concentration soit la même et que les quantités de la base soient équivalentes ; 2° qu'en combinant la cupréine aux alcalis fixes, le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde diminue, toutes choses égales d'ailleurs, à mesure que le liquide contient une plus grande quantité de base ; 3° que le pouvoir rotatoire spécifique de la cupréine diminue à mesure que la solution est plus riche en [illegible] atteint le maximum du pouvoir rotatoire spé- [illegible] lor [illegible] combiné une molécule de cet [illegible] ou de NaOH.

[illegible] comme une base diacide,

mais envers les bases, en vertu de son caractère phénolique, comme un acide monobasique.

Il existe probablement un rapport entre cette propriété et ce fait que le pouvoir rotatoire spécifique de l'alcaloïde sous l'influence des acides diffère considérablement sous les deux états de saturation tandis qu'au contraire, lors de la formation d'un dérivé métallique qui ne s'accomplit que dans une seule proportion, ce pouvoir rotatoire spécifique reste à peu près invariable en présence d'un excès croissant d'alcali.

La formule $C^{19}H^{20}Az^2<^{OH}_{OH}$ (Hesse, *Bull.* t. **46**, p. 477) qui représente un phénol à 2 groupes hydroxyle paraît inacceptable.

R. C.

Sur l'isocinchonine ; O. HESSE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **260**, p. 213-226). — Cet isomère de la cinchonine a été mentionné dans un travail antérieur de l'auteur (*Bull.* (3), t. **2**, p. 128). Il a été obtenu, en outre, par divers autres auteurs (Comstock et Kœnigs, *Bull.*, t. **49**, p. 827; Caventou et Girard, *Bull.*, t. **49**, p. 88; Jungfleisch et Léger, *Bull.*, t. **49**, p. 743). Pour le préparer on dissout 30 grammes de sulfate de cinchonine dans 150 grammes d'acide sulfurique concentré; après vingt-quatre heures on verse la solution dans de l'eau froide, on la neutralise à peu près par la soude, puis, après refroidissement du mélange, on ajoute un excès de soude et on extrait l'alcaloïde par l'éther. Après avoir distillé la majeure partie de l'éther, le liquide restant abandonne d'abord de petites aiguilles (A); par une nouvelle concentration, le résidu se prend en une masse cristalline, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation; c'est l'*isocinchonine* $C^{19}H^{22}Az^2O$ qui se présente en cristaux brillants, fusibles à 125°, et volatils sans décomposition; on peut la distiller dans un courant d'hydrogène. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, le chloroforme, insoluble dans l'eau et dans les alcalis; elle est alcaline au tournesol, neutre à la phénolphtaléine. Elle est lévogyre $\alpha_{(D)} = -53°,7$ pour $p = 1$ et $t = 15°$; $= -55°,6$ pour $p = 3$. Ses sels sont amers, non fluorescents, précipitables par l'ammoniaque; le précipité est résineux et un peu soluble dans AzH^3. Le *chlorhydrate neutre* $C^{19}H^{22}Az^2O.HCl + H^2O$ cristallise en prismes hexagonaux, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther; déshydratés (à 140°) ils fondent à 201°. $\alpha_{(D)} = -71°,2$ en solution aqueuse (pour $p = 2$), $-28°,3$ pour $p = 2$ et $-149°$ en solution chloroformique à 22°, pour $p = 2$. Le *chloroplatinate*

rotatoire considérable et fournissent par hydrogénation des alcoyl-camphres de la forme $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH.R^2\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$.

L'action réductrice de l'éthylate de soude a encore été mise en évidence par MM. Haller et Minguin.

Quand on chauffe de l'anthraquinone et de la désoxybenzoïne à 200-250° avec C^2H^5ONa, on transforme les composés respectivement en anthracène et en stilbène.

M. Haller continue ses recherches sur l'action des alcoolates de sodium sur les molécules organiques, et en particulier sur celles qui renferment des groupements hydrocarbonés dans le voisinage des groupements négatifs.

M. Van t'Hoff a étudié les exceptions connues à la loi de Raoult, où l'abaissement moléculaire expérimental est plus petit que ne le prévoit la théorie. Les cas connus sont au nombre de quatre : le thiophène en solution benzénique, le m.-crésol en solution dans le phénol, l'antimoine en solution dans l'étain, le β-naphtol en solution dans la naphtaline. Pour ces substances (le m.-crésol excepté), il a pu démontrer que les cristaux formés n'étaient pas constitués par le dissolvant pur, mais par un mélange isomorphe du dissolvant et du corps étudié. L'auteur signale en terminant un procédé de séparation de l'antimoine qui consiste à le transformer en hydrogène antimonié gazeux, puis à le régénérer de celui-ci.

M. Bertrand a constaté qu'en chauffant doucement une petite quantité d'un glucose avec de l'acide chlorhydrique concentré tenant 1 millième d'orcine en dissolution, on obtient une liqueur rouge orangé si le glucose est en C^6, et violet bleu s'il est en C^5. Les mannites ne donnent rien, ni les sucres à chaîne fermée ; mais les saccharoses, les gommes, l'amidon, l'amygdaline, etc., donnent la coloration correspondant aux glucoses qui entrent dans leur m[illegible]

[illegible]oploi[illegible]hloroglucine, la coloration est toujours rouge. [illegible] à la formation d'un furfurol par l'action de [illegible]oncentré sur les hydrates de carbone. Avec [illegible]furol ordinaire ; avec ceux en C^6, c'est un [illegible]ce de ces liquides donne, à chaud, la réac- [illegible]mposés [illegible]érateurs.

[illegible]réa[illegible]hlorhydrique pour ca- [illegible] : ils prennent rapide- [illegible]tuée.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 96. — Sur les chromites basiques de magnésium et de zinc et sur le chromite neutre de cadmium; par M. G. VIARD.

Parmi les combinaisons du sesquioxyde de chrome avec les protoxydes obtenus par voie sèche, on n'a décrit que des composés qui correspondent à la formule $MO.Cr^2O^3$ et qu'on peut appeler les chromites neutres. L'objet du présent travail est de montrer que le magnésium et le zinc peuvent fournir des chromites basiques, tandis que le cadmium, dans les mêmes conditions, ne fournit que le chromite neutre.

Les principales circonstances de formation de ces composés sont : la calcination du chromate; l'action, au rouge sombre, du bichromate de potasse sur l'oxyde, l'action du chromate neutre ou du bichromate de potasse sur le chlorure.

Quel que soit le mode de préparation suivi, il faut toujours les laver aux acides pour enlever l'oxyde non combiné, qui se trouve mélangé au chromite inattaquable par les acides. L'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'acide acétique même conviennent pour cet usage; le plus court est d'employer l'acide chlorhydrique bouillant.

Tous ces chromites basiques, une fois bien lavés, passent à travers les filtres (1). Il faut donc les laver par décantation et attendre, pour les analyser, qu'ils se soient déposés, ce qui est souvent fort long, car ils peuvent rester en suspension dans l'eau parfois pendant plus d'une semaine; l'addition de quelques gouttes d'un acide minéral les fait déposer beaucoup plus rapidement.

Les analyses ont été faites concurremment par les deux procédés suivants :

1° On chauffe au rouge la matière finement pulvérisée et intimement mélangée avec deux fois son poids de chlorate de potasse et quatre fois son poids de carbonate de soude. On reprend par l'eau et on recueille sur un filtre l'oxyde primitivement combiné à Cr^2O^3; on a soin, bien entendu, après l'avoir calciné et pesé, de vérifier qu'il se dissout sans résidu dans l'acide chlorhydrique. Dans la

(1) Cette propriété commune à tous ces corps a été signalée en 1861 par Persoz, bien qu'il n'ait décrit que les chromites cuivreux et cuivrique.

ueur filtrée, qui contient le chrome à l'état de chromate alcalin, dose ce corps soit à l'état d'oxyde, après réduction par l'alcool l'acide chlorhydrique, soit par les méthodes volumétriques ıdées sur le pouvoir oxydant de l'acide chromique.

2° On attaque la matière à une douce chaleur par l'acide nitrique ditionné de chlorate de potasse. Quand tout est dissous, on évare presque à siccité. On reprend par l'eau, et on précipite soit magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, soit le ıc à l'état de carbonate (par ébullition avec un excès de carbote de soude). Le chrome est dosé volumétriquement dans la ıueur filtrée. Dans le cas du cadmium, on traite la liqueur par un urant d'acide sulfhydrique qui précipite le cadmium à l'état de lfure et ramène l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de rome, qu'on précipite par l'ammoniaque.

CHROMITES DE MAGNÉSIE

Calcination du chromate de magnésie. — La calcination du chrote de magnésie au rouge naissant fournit une poudre brun clair respondant à la formule $2MgO.Cr^2O^3$:

	Trouvé.	Calculé pour $2MgO.Cr^2O^3$.
MgO	34.53	34.33
Cr^2O^3	65.62	65.67

i on opère la calcination à des températures de plus en plus éle-ı, des quantités croissantes de magnésie se séparent de la comison avec l'oxyde de chrome, jusqu'à une limite $5MgO.4Cr^2O^3$ l'on atteint un peu au-dessus de la fusion de l'argent et qui ɜ modifie pas quand on élève la température jusqu'au rouge ɔ; la teinte seule varie, et, de gris-jaune ou gris-brun vers la ıion de l'argent, elle passe, à très haute température, au vert tre. Voici les analyses de deux produits obtenus à ces deux ɔratures :

	I.	II.	Calculé pour $5MgO.4Cr^2O^3$.
MgO	24.52	24.53	24.63
Cr^2O^3	75.72	75.42	75.37

composé $5MgO.4Cr^2O^3$ prend encore naissance quand on ɜ fortement un mélange de chromate neutre de potasse, de ı de magnésie déshydraté et de sulfate de potasse : deux ations ont donné des produits renfermant respectivement ɔt 24,50 0/0 de magnésie.

ɜalcination du chromate double de magnésie et de potasse

$MgOCrO^3.KOCrO^3.2HO$ fournit exactement les mêmes produits que celle du chromate simple dans les mêmes conditions :

Au rouge naissant, on obtient $2MgO.Cr^2O^3$:

MgO	34.21
Cr^2O^3	65.92

A haute température, on obtient $5MgO.4Cr^2O^3$, ainsi que le montrent les analyses suivantes de deux produits obtenus, le premier, un peu au-dessus de la fusion de l'argent, le second, au rouge blanc.

	I.	II.
MgO	25.03	24.30
Cr^2O^3	75.12	75.31

L'assertion de Schweitzer (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. 39), à savoir, que la calcination du chromate double de Mg et de K fournit le chromite neutre de magnésie $MgO.Cr^2O^3$, n'est donc pas vérifiée.

Action du bichromate de potasse sur la magnésie. — Elle permet d'obtenir un composé intermédiaire entre les deux précédents. En chauffant au rouge sombre un mélange de magnésie et de bichromate de potasse, il se dégage de l'oxygène et il se forme, en même temps que du chromate neutre de potasse, une poudre brune d'un chromite de magnésie qui a pour formule $3MgO.2Cr^2O^3$, quelles que soient les proportions de bichromate et de magnésie employées :

$$3MgO + 4(KO.2CrO^3) = 3MgO.2Cr^2O^3 + 4KO.CrO^3 + 6O.$$

Voici les analyses de trois produits obtenus en chauffant respectivement 1 équivalent de magnésie avec 1, 4 et 6 équivalents de bichromate :

	I.	II.	III.	Moyenne.	Calculé pour $3MgO.2Cr^2O^3$.
MgO	28.43	28.15	28.16	28.25	28.17
Cr^2O^3	71.25	71.84	71.82	71.63	71.83

Action des chromates alcalins sur le chlorure de magnésium. — Bien qu'en traitant au rouge sombre le chlorure de magnésium soit par le chromate neutre, soit par le bichromate de potasse, on obtienne des produits voisins de $3MgO.2Cr^2O^3$ dans le cas du chromate neutre, et voisins de $5MgO.4Cr^2O^3$ dans le cas du bichromate, je ne crois pas cette réaction susceptible de fournir des produits bien purs, à cause de la facilité avec laquelle l'oxygène mis en liberté attaque le chlorure de magnésium. Or, M. Frémy

ayant montré que le chlore agissant au rouge sur les chromates alcalins fournit Cr^2O^3, on doit craindre, dans ces conditions, d'obtenir un chromite de magnésium plus ou moins mélangé d'oxyde de chrome. C'est, du reste, ainsi que, en faisant passer de la vapeur de MgCl sur du chromate neutre de potasse fortement chauffé, on obtient un produit cristallisé dans lequel l'examen microscopique reconnaît un mélange de lamelles d'oxyde de chrome et d'octaèdres de chromite de magnésium.

CHROMITES DE ZINC

Calcination du chromate de zinc. — Le chromate de zinc se décompose déjà, quoique lentement, à 440°, en fournissant une poudre d'un noir violacé correspondant à la formule $3ZnO.2Cr^2O^3$.

	Trouvé	Calculé pour $3ZnO.2Cr^2O^3$.
ZnO	44.03	44.35
Cr^2O^3	55.95	55.65

Si on effectue cette calcination à des températures de plus en plus élevées, des quantités croissantes d'oxyde de zinc se séparent de la combinaison avec l'oxyde de chrome; mais ce dédoublement se fait très lentement, surtout quand la température n'est pas très élevée. Ainsi du chromate de zinc calciné pendant trois heures un peu au-dessous de la fusion de l'argent fournissait un produit contenant 42,78 0/0 d'oxyde de zinc; après une vingtaine d'heures de chauffe à la même température, la teneur s'était seulement abaissée à 41,12.

A haute température, le dédoublement se fait plus rapidement et on obtient des produits dont la composition se rapproche de plus en plus de celle du chromite neutre $ZnO.Cr^2O^3$, mais sans arriver à concorder tout à fait exactement avec elle : ainsi, après plusieurs heures de chauffe au rouge blanc, la teneur en ZnO était encore 36,30, soit 1,60 de plus que ne le comporte la formule $ZnO.Cr^2O^3$. Ces produits présentent un changement de teinte analogue à celui qu'on observe dans le cas de la magnésie : du gris violacé, ils passent au vert sale quand la température de la calcination atteint le rouge blanc.

Action du bichromate de potasse sur l'oxyde de zinc. — En chauffant au rouge sombre un mélange d'oxyde de zinc et de bichromate alcalin, on obtient une poudre d'un brun rougeâtre ayant pour composition $6ZnO.5Cr^2O^3$, quelles que soient les proportions respectives d'oxyde et de bichromate. Voici les analyses

des produits obtenus en chauffant 1 équivalent de ZnO avec 0.8, 1, 2 et 4 équivalents de bichromate.

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.	Calculé pour $6ZnO.5Cr^2O^3$.
ZnO.....	38.65	39.42	38.67	39.09	38.96	38.94
Cr^2O^3.....	61.56	60.57	61.77	60.80	61.17	61.06

Action du chromate neutre de potasse sur le chlorure de zinc. — L'action du chromate neutre sur le chlorure de zinc au-dessous du rouge (soit en chauffant le mélange de ces deux corps, soit en projetant le chromate pulvérisé dans le chlorure fondu), fournit des produits dont la composition dépend de la proportion des réactifs employés, tant que l'un d'eux n'est pas en notable excès par rapport à l'autre. C'est ce que montre le tableau suivant :

Teneur moyenne en oxyde de zinc des produits obtenus en faisant agir 1 équivalent de chromate neutre de K *sur :*

0,6 équivalent de ZnCl.....		38.82
1	—	39.03
2	—	41.90
3	—	42.73
4	—	43.47
5	—	44.00
6	—	44.79
10	—	44.66

On obtient donc le composé $3ZnO.2Cr^2O^3$ quand le chlorure est en grand excès (au moins 6 équivalents de chlorure pour 1 de chromate) ; la réaction dégage dans ce cas, non seulement de l'oxygène, mais encore une certaine quantité de chlore, surtout au commencement. Dans le cas contraire, quand on emploie au plus 1 équivalent de chlorure pour 1 de chromate neutre, on obtient le composé $6ZnO.5Cr^2O^3$, et il se dégage uniquement de l'oxygène.

Enfin, avec des proportions intermédiaires, on obtient des produits qui doivent être considérés comme des mélanges des deux chromites précédents. Il en est du moins ainsi quand on effectue cette réaction au-dessous du rouge ; car, lorsqu'on fait passer le chlorure en vapeur sur le chromate neutre chauffé au rouge blanc, on obtient, comme je l'ai indiqué [*Bull.* (3), t. 2, p. 331], le chromite neutre cristallisé.

Action du bichromate de potasse sur le chlorure de zinc. — Cette action, effectuée au-dessous du rouge, fournit des produits dont la teneur en oxyde de zinc oscille entre 43,40 et 36,23. On doit

donc les considérer comme des mélanges de chromite neutre avec les deux chromites basiques précédents.

La calcination au rouge d'un mélange de bichromate et de chlorure de zinc, indiquée en 1877 par M. Gerber comme fournissant le chromite neutre, peut donner, en effet, ce composé, mais à la condition que le bichromate soit employé en très notable excès (5 équivalents de bichromate pour 1 de chlorure). Ainsi des préparations faites avec des mélanges contenant 1 équivalent de chlorure pour 1, 2 et 5 équivalents de bichromate ont fourni des produits contenant respectivement 36.40, 35.78 et 34.50 0/0 d'oxyde de zinc. C'est ce dernier chiffre qui correspond au chromite neutre; ce corps ainsi obtenu constitue une poudre d'un gris violacé.

CHROMITE DE CADMIUM

Le cadmium présente des résultats bien moins complexes que le magnésium et le zinc : il ne fournit qu'une seule combinaison, le chromite neutre $CdO.Cr^2O^3$.

Calcination du chromate de cadmium. — Le chromate de cadmium, beaucoup plus stable que celui de zinc, n'éprouve aucune décomposition à 440°; il faut le chauffer au rouge pour le décomposer, et il fournit alors une poudre verte de chromite neutre :

	Trouvé.	Calculé pour $CdO.Cr^2O^3$.
CdO	45.46	45.56
Cr^2O^3	54.20	54.44

Action du bichromate de potasse sur l'oxyde de cadmium. — En chauffant au rouge un mélange de bichromate et d'oxyde, soit au-dessous, soit au-dessus de la fusion de l'argent, on obtient le même composé. Voici les analyses de deux produits obtenus, l'un au-dessous, l'autre au-dessus de la fusion de l'argent :

	I.	II.
CdO	46.20	45.10
Cr^2O^3	53.85	54.27

Action des chromates alcalins sur le chlorure de cadmium. — En chauffant à 440° un mélange de chromate neutre de potasse et de chlorure de cadmium, il ne se forme pas trace de chromite ; il se produit simplement du chromate basique de cadmium, du bichromate de potasse et du chlorure de potassium : on en est averti, parce que le mélange fond, alors que ni CdCl ni $KO.CrO^3$ ne fondent à cette température.

Au rouge sombre, le chlorure mélangé soit avec le bichromate, soit avec le chromate de potasse, ne fournit pas non plus de chromite. Mais si l'on fait passer de la vapeur de chlorure de cadmium sur du chromate neutre chauffé au rouge blanc, on obtient, comme je l'ai indiqué [*Bull.* (3), t. 2, p. 333], le chromite neutre de cadmium cristallisé.

N° 97. — Sur le térébenthène; par M. Raoul VARET.

Gustavson a montré que le brome en excès agissant sur le cymène à 0° et en présence du bromure d'aluminium le décompose quantitativement en toluène pentabromé et en bromure d'isopropyle. Il m'a semblé intéressant de rechercher si le térébenthène, que l'on regarde quelquefois comme un hydrocymène, serait dédoublé de la même manière avec mise en liberté de bromure d'isopropyle. J'ai d'abord étudié l'action du chlorure d'aluminium sur l'essence de térébenthine soigneusement rectifiée, afin de déterminer les modifications que ce réactif pouvait faire subir à cet hydrocarbure.

I. — *Action du chlorure d'aluminium sur le térébenthène.* — A. Quand on projette du chlorure d'aluminium anhydre dans l'essence de térébenthine froide, on constate simplement une légère élévation de température sans autre réaction apparente, même après deux heures de contact. Mais si l'on chauffe légèrement ce mélange ou qu'on y ajoute quelques gouttes de benzine, une réaction très violente se produit, et le térébenthène est transformé en produits goudronneux. J'ai pu en extraire du cymène et du toluène. D'autres carbures benzéniques prennent aussi naissance, mais en petite quantité.

B. Ces résultats étant peu satisfaisants, j'ai alors dissous le térébenthène dans le sulfure de carbone, comme le recommandent MM. Friedel et Crafts, pour les cas où le chlorure d'aluminium exerce une action trop énergique sur les produits en présence.

On introduit, par petites portions, le réactif dans le carbure dissous dans trois fois son volume de sulfure de carbone et l'on agite vivement le mélange. On observe une réaction énergique, accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. On la conduit modérément par des additions successives de chlorure d'aluminium et en ayant soin de refroidir, afin d'éviter que le sulfure de carbone distille. On constate bientôt que, par de nouvelles additions de

chlorure, le liquide ne s'échauffe plus que faiblement et qu'il s'est formé au fond du ballon un amas solide, rouge sang. On arrête l'opération.

Les produits de la réaction sont traités par l'eau, afin d'éliminer le chlorure d'aluminium; l'eau est décantée et le liquide huileux est lavé avec une lessive de soude, puis agité avec de l'eau. On le soumet ensuite à des distillations fractionnées, après avoir éliminé le sulfure de carbone. On obtient comme produits principaux : un liquide, le métatérébenthène de M. Berthelot; un solide, le tétratérébenthène de M. Riban.

Il se forme aussi du cymène, du colophène et d'autres carbures, mais en quantités moindres.

On voit que le chlorure d'aluminium polymérise l'essence de térébenthine; il y a en même temps formation de cymène et de divers autres hydrocarbures. La réaction est du reste identique à celle observée par M. Riban avec le chlorure d'antimoine.

II.— *Action du brome en présence du chlorure d'aluminium sur le térébenthène.* — Dans une solution de brome dans le sulfure de carbone (1 vol. de Br pour 3 vol. de CS^2) refroidie au-dessous de 0° et tenant en suspension du chlorure d'aluminium anhydre, on fait tomber goutte à goutte de l'essence de térébenthine. Il y a une réaction énergique et dégagement d'acide bromhydrique. On ajoute ainsi 136 grammes de $C^{10}H^{16}$ pour 800 grammes de Br, puis on laisse en contact jusqu'à cessation du dégagement de HBr, ce qui exige plusieurs heures.

Les produits de la réaction sont traités par l'eau, puis par une lessive de soude, et distillés après un nouveau lavage à l'eau et élimination du sulfure de carbone. On obtient une petite quantité de bromure d'isopropyle variable suivant les expériences, et une huile bromée, lourde, à l'aspect goudronneux, se décomposant en dégageant de l'acide bromhydrique quand on veut la distiller : c'est un mélange de divers corps résultant de l'action du brome sur les polymères du térébenthène.

Le térébenthène, sous l'influence du brome et du chlorure d'aluminium, n'a pas été dédoublé en bromure d'isopropyle et en un dérivé bromé du toluène. Si ce dédoublement avait eu lieu, on aurait obtenu 123 grammes de C^3H^7Br au lieu de 3 grammes. Le bromure d'isopropyle formé provient de l'action du brome et du chlorure d'aluminium sur le cymène qui a pris naissance pendant la transformation du térébenthène en polymères.

N° 98. — Emploi de la bombe calorimétrique pour la détermination de la chaleur de combustion de la houille; par M. SCHEURER-KESTNER.

La bombe calorimétrique de M. Berthelot se prête très bien à la détermination de la chaleur de combustion de la houille.

On connaît les avantages que présente, sur l'ancien appareil de MM. Favre et Silbermann, celui dont je me suis servi, dans ces expériences avec les conseils obligeants de M. Berthelot : la combustion complète de la substance, sans résidu gazeux combustible, et, par conséquent, la suppression de pesées dont le nombre ne saurait être moindre de six, la facilité de l'observation, permettant à un seul opérateur d'y suffire, l'immersion complète de l'appareil calorimétrique, compensent et au delà l'impossibilité de recueillir les cendres du combustible minéral. Du reste, la mise en pastilles du corps destiné à l'expérience, comme l'a fait M. Berthelot pour d'autres substances, permet de réduire beaucoup les chances d'erreur provenant d'une différence entre la teneur en cendres de l'échantillon brûlé dans la bombe et de leur évaluation, au moyen de dosages préliminaires. Il ne faut pas oublier, du reste, qu'on a affaire à des substances non définies au point de vue chimique, impures, et dont la composition, même pour le combustible d'une même extraction, peut varier dans des limites considérables.

Pour me mettre autant que possible à l'abri d'erreurs importantes au point de vue de la contenance en cendres, la houille destinée à l'expérience a été broyée finement, la masse a été mélangée avec soin, et j'en faisais six pastilles sur lesquelles trois étaient brûlées pour y déterminer les cendres. Malgré les plus minutieuses précautions, je n'ai que rarement trouvé des nombres à peu près identiques; mais les plus grands écarts d'une pastille à l'autre n'ont jamais dépassé 4 millièmes.

Les pastilles ainsi obtenues ont été brûlées dans la bombe, en les plaçant sur une petite plaque de platine percée de trous, ou mieux encore, sur un treillis de ce métal. Avant d'avoir pris cette précaution, il m'est arrivé, à plusieurs reprises, surtout en opérant sur de la houille grasse, de n'avoir qu'une combustion imparfaite et de trouver un peu de coke à la fin de l'opération.

Mais cet accident ne s'est pas reproduit depuis que j'ai fait usage du treillis.

Pendant la combustion dans la bombe, il se produit invariablement de petites quantités d'acide azotique, dont M. Berthelot tient

compte dans le calcul des calories dégagées, et il suffit pour cela de procéder au titrage de cet acide libre. Comme la houille renferme toujours du soufre, qui se transforme en acide sulfurique pendant la combustion, il devient nécessaire, lorsqu'on veut arriver à la plus grande exactitude, de connaître la teneur en soufre de la houille examinée, afin de retrancher du titre trouvé celui afférent à l'acide sulfurique. Le résultat de cette soustraction est le titre acide du composé azoté seul.

J'ai opéré généralement sur un gramme de matière ; on obtient ainsi, en se servant de thermomètres divisés en centièmes, une élévation de température bien suffisante pour faire disparaître toute erreur importante d'observation.

Les résultats que j'ai obtenus avec les combustibles, dont la chaleur de combustion avait été déterminée par M. Meunier-Dollfus et par moi, il y a vingt ans, sont inférieurs à ceux que nous avons obtenus avec l'emploi du calorimètre de MM. Favre et Silbermann ; la différence est variable dans certaines limites qui ne modifient pas nos conclusions générales, mais, sur quelques points de détail, apportent certains amendements à des aperçus théoriques, concernant la comparaison de la composition des houilles et de leur chaleur de combustion. Le nombre des espèces de houille, donnant une chaleur de combustion supérieure au total de l'addition de celle des éléments, et sans tenir compte de leur teneur en oxygène, se trouve diminué, de même que se trouve naturellement augmenté le nombre de celles dont la chaleur de combustion est inférieure à ce que donne le calcul fait de cette manière.

Mais au point de vue de l'utilisation de la houille comme combustible servant au chauffage des chaudières à vapeur, les pertes en calories que nous avions trouvées être de 20 à 25 0/0 ne subiront qu'une réduction sans importance. Dans les générateurs plus modernes, munis de réchauffeurs Green, par exemple, les pertes que l'un de nous a trouvées être de 15 0/0 environ, descendront à 11 ou 12 0/0.

Quoi qu'il en soit, il est certain que j'ai obtenu avec la bombe des nombres moindres qu'avec l'appareil ancien. J'ai voulu me rendre compte de la cause de ces différences.

J'ai prié, à cet effet, mon ami M. Meunier-Dollfus de vouloir bien entreprendre avec moi quelques nouvelles déterminations avec l'ancien appareil, et nous avons recommencé ensemble des opérations faites il y a vingt ans et plus, mais en nous entourant des précautions et en opérant avec la méthode que la fréquentation du

laboratoire de M. Berthelot m'avait apprise. Dans ces conditions nos nombres se sont beaucoup rapprochés de ceux obtenus avec la bombe.

Nous avons supprimé la peau de cygne qui entourait le vase calorimétrique, au détriment du bon isolement de ce vase; nous avons également supprimé son couvercle et laissé l'eau en contact avec l'air; nous avons eu, plus que par le passé, soin de n'opérer que dans un local dont la température ne s'éloignait pas trop de celle de l'eau du vase. Enfin, nous avons cherché à brûler la substance d'une manière plus complète, en évitant autant que possible des corrections provenant soit de la présence d'une certaine quantité de coke dans le vase calorimétrique après la combustion, soit d'une trop grande quantité de gaz combustibles pendant la combustion. Nous sommes arrivés à ce résultat, comme, du reste, l'un de nous l'avait recommandé déjà, en brûlant la houille en morceaux au lieu de la consumer en poudre, et en alimentant la combustion avec un énorme excès d'oxygène, ce qui est impossible avec l'emploi de la houille pulvérisée, car il se produit des explosions.

Enfin, après avoir modifié l'appareil, nous avons encore dû changer la méthode de correction employée jusque-là et qui reposait sur un coefficient, préalablement établi sur la loi de refroidissement et de réchauffement de l'appareil, reconnue par cette expérience préalable.

Nous nous sommes servis de la méthode recommandée par M. Berthelot, dans son ouvrage sur la calorimétrie, et qui repose sur l'observation de la marche de la température de l'eau du vase avant et après la combustion.

En comparant la correction, avant et après les modifications d'appareil et de méthode, nous avons obtenu une différence considérable dans la correction due à l'influence de la température ambiante.

Le coefficient de correction établi suivant la méthode de Favre et Silbermann, avait été reconnu être de 0°,002, par degré de différence entre la ceinture extérieure et l'eau du vase; après les modifications indiquées ci-dessus, elle est tombée de moitié à 0°,001, par minute et par degré de la même différence.

Nous avons fait des combustions dans ces conditions sur les mêmes échantillons de houille, dans ce calorimètre et avec la bombe; mais nous avons toujours eu une différence en plus avec l'appareil Favre et Silbermann; en voici quelques exemples :

Le charbon de bois fortement calciné, tel que nous l'avions

employé en 1868, et de la même espèce, qui avait produit entre 8097 et 8110 calories, n'en a plus donné que 8000, et avec la bombe seulement 7929.

La houille de Ronchamp, qui nous avait donné des résultats variant de 8946 à 9163 calories, a donné avec l'appareil modifié 8800 à 8900 calories, et avec la bombe 8650 à 8750 calories.

Avec les expériences plus récentes, les différences sont moins sensibles ; ainsi, voici les résultats détaillés que j'ai obtenus, en employant de la houille du bassin du Nord dont j'avais déterminé la chaleur de combustion avec l'appareil de Favre et Silbermann, il y a trois ans seulement.

Houille maigre de Bascoup. Emploi de la bombe. — Matière employée, 0gr,9965 en pastilles, ayant donné sur trois d'entre elles 5.7 0/0 de cendres et d'humidité ; — élévation de température totale 3°,313 ; — valeur du calorimètre, 2400 calories ; — calories totales, 7951 ; — correction pour le fer, 22 calories ; pour l'acide nitrique, 7 calories. — Il reste, pour l'élévation totale de la température due à la combustion de la matière, 8351 calories. Les cendres et l'humidité ont varié de 5.63 à 5.79 0/0. En faisant le calcul, on trouve, pour la houille pure, déduction faite de l'humidité et des cendres, la chaleur de combustion, de 8857.

Avec l'appareil de MM. Favre et Silbermann, j'avais obtenu 8963 ; la différence est de 106 calories.

Houille maigre de Douvrin.—Matière employée : 0,937 en pastilles, ayant donné sur trois d'entre elles, 11.7 0/0 de cendres et d'humidité ; — élévation de température totale 2°,90917 ; — calories totales 6981 ; — corrections pour le fer et l'acide nitrique, 32 calories. Il reste pour l'élévation totale de la température due à la combustion de la matière 8400 calories, déduction faite des cendres et de l'humidité.

Avec l'appareil de MM. F. et S., j'avais obtenu 8545 calories. La différence est donc de 145 calories.

J'ai fait un certain nombre de déterminations de ce genre sur des combustibles de toutes espèces, et je n'en ai pas rencontré qui fût difficile à brûler dans les conditions voulues ; la bombe se recommande donc pour la détermination de la chaleur de combustion de la houille, comme étant d'un maniement plus facile, et d'un emploi plus sûr que les appareils qu'on a employés jusqu'ici.

J'ai eu récemment l'occasion de brûler dans la bombe un échantillon de houille de Ronchamp dont je connaissais la composition ;

son pouvoir calorifique, relativement faible, le place au dernier rang de ceux que j'ai expérimentés jusqu'à présent ; mais aussi, sa composition est-elle de nature à la classer ainsi.

Cette houille renferme :

Carbone fixe	77.39	88.07
Carbone volatil	10.68	
Hydrogène	5.06	
Soufre	1.20	
O + Az	5.67	
	100.00	

Chaleur de combustion avec la bombe, 8620.

L'échantillon de houille de Ronchamp qui nous avait donné la chaleur de combustion la plus faible, avec le calorimètre de MM. Favre et Silbermann, avait pour composition :

Carbone fixe	74.74	87.49
Carbone volatil	12.75	
Hydrogène	5.10	
Soufre, azote, oxygène	7.41	
	100.00	

Chaleur de combustion, 8946.

Mais nous avons observé, M. Meunier-Dolfus et moi, que la chaleur de combustion de la houille de Ronchamp baisse à mesure que diminue le carbone contenu dans les parties volatiles de la houille. L'échantillon de houille brûlé dans la bombe aurait, avec l'appareil Favre et Silbermann, donné 100 à 150 calories de plus, et serait arrivé à près de 8800.

En résumé, l'emploi de la bombe calorimétrique m'a constamment donné des résultats inférieurs à ceux de l'ancien calorimètre de MM. Favre et Silbermann ; les différences sont variables dans une certaine mesure, mais se tiennent généralement entre 100 et 200 calories ; la bombe, pour les raisons données plus haut, doit inspirer plus de confiance à l'opérateur, et je pense que ses données doivent être préférées à celles des autres appareils.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur l'unité des poids atomiques; W.-A. NOYES (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 238). — Au lieu de prendre pour unité H = 1, ce qui donne O = 15,89, l'auteur propose de prendre O = 16, d'où résulte la valeur H = 1,007. Avec le second système, on a, si l'on s'en rapporte à la table des poids atomiques de MM. Meyer et Seubert, quelques éléments représentés par un nombre entier (carbone, oxygène, magnésium, bismuth), tandis qu'avec le système habituel, l'hydrogène seul offre un poids atomique entier. De plus, l'auteur a calculé d'après la table indiquée plus haut, les écarts entre chaque poids atomique dans chacun des deux systèmes et le nombre entier le plus voisin. Avec le système O = 16, les écarts sont les uns positifs, les autres négatifs; leur valeur absolue ne dépasse pas 0,36, leur valeur moyenne est 0,11. Si l'on prend au contraire le système O = 15,89, les écarts sont tous négatifs, ils peuvent s'élever jusqu'à 1,66 en valeur absolue et leur moyenne est 0,55. L. B.

Explication de l'activité optique; A. FOCK (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 101). — L'auteur étudie d'abord le cas des substances optiquement actives à l'état non cristallisé, c'est-à-dire par le fait de leur molécule. Ces substances renferment toutes, au moins jusqu'à présent, un atome de carbone asymétrique suivant la théorie de MM. Le Bel et Van t'Hoff. L'auteur suppose que le pouvoir rotatoire proviendrait d'une rotation continuelle de chaque molécule autour de la droite joignant le carbone asymétrique au plus lourd de ses quatre satellites, cette rotation aurait toujours lieu dans un sens déterminé par l'ordre de prépondérance relative des trois autres. Comment cette rotation des molécules entraîne-t-elle l'existence du pouvoir rotatoire? et surtout, comment une molécule symétrique et inactive par elle-même peut-elle, après cristallisation, donner lieu à un pouvoir rotatoire? Pour la réponse à ces questions, nous préférons renvoyer le lecteur au mémoire original. L. B.

Sur la mesure des indices de réfraction à des températures relativement élevées au moyen du réflectomètre total ; J. W. BRÜHL (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 286). — L'appareil n'est autre que le « réflectomètre total » de Pulfrich, dans lequel la substance liquide, dont on mesure l'angle limite de réflexion totale, est chauffée à une certaine température déterminée (jusqu'à 60° environ). Pour cela, le manchon de verre qui renferme la substance et qui est collé sur la face horizontale d'un prisme à réflexion totale, reçoit la chaleur d'un couvercle massif en cuivre d'une forme particulière, lequel se prolonge par une longue tige horizontale bien protégée contre le refroidissement et dont l'extrémité est directement chauffée par un bec de Bunsen. Un agitateur permet d'assurer l'homogénéité du liquide réfringent. Pour ce travail de physique pure, nous croyons devoir renvoyer au mémoire original et aux figures qui l'accompagnent. L'auteur a fait notamment des expériences sur le térébenthène, a contrôlé les indices fournis par son instrument à diverses températures et pour plusieurs raies au moyen de la comparaison avec les résultats que fournit la méthode du prisme. L'accord étant aussi satisfaisant que possible, il recommande l'emploi de son appareil pour l'usage courant des laboratoires. L. B.

Remarques au sujet de la critique faite par M. J. TRAUBE sur l'hypothèse de la dissociation électrique ; S. ARRHENIUS (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 224). — Le mémoire visé se trouve *Ibid.*, t. **23**, p. 3519. Nous croyons devoir nous borner à renvoyer aux originaux, vu la difficulté d'en fournir un résumé. L. B.

Sur la détermination du poids spécifique des substances visqueuses ; C. SCHEIBLER (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 182). — Tout récemment, M. J. Brühl a décrit (*Ibid.*, p. 182 ; *Bull.*, 3e série), un appareil à densité pour les matières sirupeuses, en disant que cet appareil était, à sa connaissance, le premier de ce genre. En réalité, M. Scheibler, il y a douze ans, avait présenté à un congrès de chimistes sucriers (*Zeits. d. chem. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Indust. d. deut. Reichs*, 1878, p. 479) un appareil du même genre ; il en renouvelle ici la description, afin de lui assurer une plus grande publicité. L'instrument se compose simplement d'une pipette à réservoir cylindrique en verre soufflé, ou, pour mieux dire, d'un réservoir de pipette muni à chaque extrémité d'un robinet. Les deux ajutages de part

et d'autre des robinets, sont rodés à l'émeri et s'emboîtent à volonté dans deux tubes cylindriques, de manière à reconstituer ainsi une pipette complète à deux robinets. (Voir la figure dans le mémoire original). On comprend sans difficulté le jeu de l'appareil; il est d'abord pesé vide (sans les tubes de raccord), puis plein d'eau (y compris celle qui est dans la voie des robinets, mais les ajutages étant vides). On le remplit ensuite de la mélasse à étudier, en ajustant les tubes de raccord, aspirant avec la bouche ou à la trompe. L'appareil étant ainsi chargé, sans la moindre bulle d'air, on ferme les robinets, on enlève les tubes, on dégorge les ajutages par un lavage à l'eau (ou à l'alcool, etc., s'il s'agissait de substances sirupeuses insolubles dans l'eau), on essuie et on sèche l'appareil, puis on le pèse. L'appareil peut se construire de différentes grosseurs; il permet d'opérer à des températures choisies à volonté. Il se recommande en outre par ce fait qu'il convient parfaitement pour prendre la densité des liquides ordinaires aussi bien que des sirops. L. R.

Rectification au sujet de la solubilité du sucre dans des mélanges d'eau et d'alcool; C. SCHEIBLER (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 434). — L'auteur a publié antérieurement (*Ibid.*, t. **5**, p. 343) un travail sur ce sujet et y a joint une planche de courbes. Les trois courbes dessinées en traits pleins, relatives aux températures 0°,14 et 40° sont parfaitement exactes, mais on remarque en outre sur le diagramme deux autres courbes en pointillé qui doivent être effacées, ayant été insérées à cette place par suite d'inadvertance. En réalité, ces courbes représentent les quantités théoriques de sucre en grammes qui se dissolvent dans 100 centimètres cubes d'alcool à 0,10, 20, etc., 100° centésimaux, eu égard à la teneur en eau de ces alcools. L'auteur ajoute qu'on doit aussi rectifier une de ses conclusions (*loc. cit.*, p. 349) en disant que l'alcool aqueux, quel que soit son titre, dissout toujours moins de sucre que n'en dissoudrait l'eau qu'il renferme, si celle-ci était seule. L. R.

Sur la solubilité des gaz dans l'eau (I); **L.-W. WINKLER** (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 89). — L'auteur décrit l'appareil suivant, qui est, en somme, un perfectionnement de l'absorptiomètre de Bunsen. Ici, l'absorptiomètre se compose d'un grand ballon de verre dont le col est formé d'une tige cylindrique [illegible] de diamètre intérieur. La tige part de la partie [illegible]ion, se courbe presque aussitôt à angle droit

horizontalement, puis se courbe de nouveau à angle droit verticalement de haut en bas; cette partie verticale du tube a un mètre environ de longueur; elle se termine à sa partie inférieure par un étranglement, puis un rebord évasé. La tige verticale est divisée en millimètres et soigneusement calibrée à la façon d'un thermomètre. Par des pesées au mercure, on a évalué la capacité du ballon jusqu'à l'origine de la graduation, ainsi que le coefficient de dilatation du verre.

Ceci posé, l'appareil est rempli d'eau distillée qu'on soumet à l'ébullition jusqu'à évaporation du cinquième de celle-ci. On bouche le tube avec un bouchon de caoutchouc, on arrête aussitôt l'ébullition, on pèse après refroidissement, ce qui donne la quantité d'eau sur laquelle on opère. On ouvre alors l'appareil sur la cuve à mercure; ce liquide vient alors remplir le vide laissé dans l'appareil.

On mesure alors une certaine quantité du gaz à étudier au moyen d'une burette à gaz; on place la pointe de celle-ci sous l'orifice de l'absorptiomètre, puis, au moyen de mercure, on chasse lentement tout le gaz de la burette pour l'envoyer dans l'absorptiomètre. Il est bon de chauffer l'eau du ballon vers 80° pendant cette opération; autrement les bulles de gaz se dégageant dans le vide pourraient produire des coups de bélier funestes à l'appareil. On a ainsi mis en présence des quantités déterminées d'eau et de gaz.

On complète alors l'absorptiomètre en le joignant, par l'intermédiaire d'un tube flexible, avec un tube manométrique. Le joint est fait d'une manière particulière pour laquelle nous renvoyons au mémoire original. Le ballon et sa tige graduée sont installés au milieu d'un bain d'eau courante à température bien constante et connue. L'appareil se trouve monté à peu près comme celui de Regnault pour la mesure des tensions de la vapeur d'eau entre 0 et 100°. Les lectures des pressions se font au cathétomètre. De plus, pour apprécier la tension de la vapeur d'eau à la température où l'on opère, l'auteur dispose dans le même bain un tube de correction semblable à l'appareil principal, avec cette différence que le ballon en est beaucoup plus petit et qu'on n'y introduit aucun gaz, seulement de l'eau en excès dans le vide barométrique (c'est, en somme, l'appareil de Regnault); on a ainsi directement f à la température t de l'expérience. Grâce au mode de joint, l'absorptiomètre peut être agité horizontalement dans certaines limites, de manière à faciliter l'établissement de l'équilibre entre le gaz et l'eau.

On voit qu'on possède tous les éléments nécessaires pour calcu-

ler le coefficient d'absorption à une certaine température. Nous renvoyons au mémoire original pour les détails d'expériences et les dessins des appareils.

I. *Hydrogène.* — L'auteur donne le tableau détaillé du coefficient d'absorption de l'hydrogène pur dans l'eau à diverses températures comprises entre 0 et 50°. Voici les formules empiriques qui, déduites par interpolation des observations, fournissent le coefficient d'absorption β :

De 0 à 20°.. $\beta = 0,02148 - 0,0002215\,t + 0,00000285\,t^2$
De 10 à 30°.. $\beta = 0,01955 - 0,000144\,(t - 10) + 0,0000008\,(t - 10)^2$
De 20 à 40°.. $\beta = 0,01819 - 0,0001525\,(t - 20) + 0,00000325\,(t - 20)^2$
De 30 à 50°.. $\beta = 0,01699 - 0,0000645\,(t - 30) + 0,00000095\,(t - 30)^2$

Au-dessus de 50°, les observations sont rendues plus difficiles, on a pu s'assurer cependant que, de 60 à 100°, β reste sensiblement constant et égal à 0,016.

Du *coefficient d'absorption* β on déduit le *coefficient de solubilité* β' par la formule

$$\beta' = \beta\,\frac{760 - t}{760}.$$

Voici un extrait de la table donnée par l'auteur (les solubilités de 50 à 100° ont été extrapolées) :

TEMPÉRATURE.	COEFFICIENT d'absorption.	COEFFICIENT de solubilité.	TEMPÉRATURE.	COEFFICIENT d'absorption.	COEFFICIENT de solubilité.
0°	0,02148	0,02135	60°	0,01600	0,0125
10	1955	1932	70	0,01600	1192
20	1819	1777	80	0,01600	0853
30	1699	1630	90	0,01600	0494
40	1644	1525	100	0,01600	»
50	1608	1413			

L. B.

Action de la chaleur sur le chlorure de nitrosyle; J.-J. SUDBOROUGH et **J.-H. MILLAR** (*Chem. soc.*, t. **59**, p. 73). — On sait que le peroxyde d'azote offre à son point d'ébullition la formule Az^2O^4; au-dessus de cette température, il est déjà dissocié partiellement en deux molécules de AzO^2, comme l'a fait voir H. Sainte-Claire Deville (*C. R.*, t. **64**, p. 237). A 140°, ce dédoublement est complet, et enfin à 620° le peroxyde d'azote est entièrement décomposé en oxyde azotique et oxygène, suivant M. Richardson (*Chem. soc.*, t. **51**, p. 397); ces phénomènes sont du reste réversibles. Les auteurs ont pris à diverses températures

la densité de vapeur du chlorure de nitrosyle et ont vérifié ainsi qu'il se décompose de même en oxyde azotique et chlore.

Pour préparer le chlorure de nitrosyle, les auteurs font agir les cristaux des chambres de plomb sur le sel marin. Les cristaux des chambres s'obtiennent en saturant de l'acide sulfurique par un courant de vapeurs nitreuses, bien débarrassées d'acide azotique et d'humidité par l'action d'un réfrigérant de Liebig suivi d'un récipient, puis d'un tube à chlorure de calcium. Au bout de huit à neuf heures, l'acide sulfurique est saturé et transformé en une bouillie de sulfate de nitrosyle, qu'il suffit de chauffer doucement avec du chlorure de sodium, pour obtenir un dégagement de chlorure de nitrosyle, qu'on dessèche à l'aide de chlorure de calcium. D'après la détermination de M. Tilden (*Chem. soc.*, t. 27, p. 632), la densité de ce gaz par rapport à l'hydrogène à la température ordinaire est de 33,25 (calculé pour AzOCl, 32,67).

Les auteurs ont fait un grand nombre de déterminations de densité à diverses températures comprises entre 15 et 685°. Ils opéraient par pesée d'un vase de verre de forme appropriée, qu'on remplissait de gaz chlorure de nitrosyle à une température connue. Le vase en question consistait soit en une ampoule, soit en un tube étiré aux deux bouts, soit en un matras d'essayeur; avant d'introduire le chlorure de nitrosyle, on le remplissait d'abord d'anhydride carbonique, puis on déplaçait celui-ci soit par un courant de AzOCl gazeux, soit en refroidissant fortement le vase, recueillant du chlorure à l'état liquide, puis laissant se réchauffer l'appareil. On prenait toutes les précautions pour empêcher l'introduction d'air ou d'humidité; les ouvertures du vase étaient scellées à la lampe sous la pression atmosphérique. Non seulement on opérait par pesée, mais aussi, dans plusieurs essais, on a contrôlé les pesées en ouvrant les vases sur l'eau, recueillant celle-ci, évaporant avec un excès d'ammoniaque pour détruire l'acide azoteux et dosant finalement le chlore.

Voici un extrait du tableau des observations :

TEMPÉRATURE.	DENSITÉ par rapport à l'hydrogène.	QUANTITÉ 0/0 de gaz dissocié.	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ par rapport à l'hydrogène.	QUANTITÉ 0/0 de gaz dissocié.
15°	32,54	0	784°	31,77	8,09
222	32,30	0	928	29,00	33,51
693	33 (en moyenne)	0	985	27,00	51,97

Ainsi la densité est sensiblement normale jusque vers 700°; au delà, elle décroît assez régulièrement (voir la courbe dans le mémoire original); vers 1000°, le gaz est à moitié dissocié, ce qui prouve que le chlorure de nitrosyle est plus stable que le peroxyde d'azote. Le chlorure de nitrosyle est bien le chlorure O=Az-Cl correspondant à l'acide azoteux O=Az-OH. Il ne se combine pas directement avec l'oxygène (il est aujourd'hui prouvé que le chlorure d'azotyle AzO^2Cl n'existe pas). Pas plus que l'oxyde azotique, il n'a de tendance à se polymériser. Quant au peroxyde d'azote (Az^2O^4), ce serait un corps à formule symétrique O=Az-O-O-Az=O, plutôt qu'un nitrate de nitrosyle

$$O{=}Az{-}O{-}Az\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}.$$

L. B.

Sur le spectre de la chlorophylle bleue et de la chlorophylle jaune, et sur la matière verte des feuilles; W.-N. HARTLEY (*Chem. soc.*, t. **59**, p. 106-124). — Nous ne pouvons guère que renvoyer au mémoire original, aux tableaux et dessins de courbes qui l'accompagnent. L. B.

Volumes moléculaires des vapeurs saturées de la benzine et de ses dérivés halogénés; S. YOUNG (*Chem. soc.*, t. **59**, p. 125-139). — Dans un travail antérieur (*Ibid.*, t. **55**, p. 486), l'auteur était arrivé aux conclusions suivantes :

1° Si l'on prend les températures absolues des points d'ébullition des fluo-, chloro-, bromo- et iodobenzine, sous une même pression, on observe un rapport constant entre ces températures ainsi qu'entre les valeurs moléculaires correspondantes, pour les substances prises à l'état liquide;

2° Les pressions critiques des fluo- et chloro-benzine, et sans doute aussi des deux autres substances sont égales ;

3° Les relations de Van der Waals s'appliquent ici, mais, en raison de la loi précédente, les pressions correspondantes sont ici égales;

4° Si l'on compare la benzine elle-même et son dérivé fluoré, on trouve qu'à des pressions correspondantes les températures absolues des points d'ébullition ne demeurent pas dans un rapport constant; cependant on observe la constance des rapports entre les volumes moléculaires.

Dans le présent travail, l'auteur compare spécialement la ben-

zine avec ses dérivés monohalogénés. Voici les conditions auxquelles il est conduit :

1° Les volumes moléculaires des vapeurs saturées de la benzine et de ses dérivés halogénés conservent des rapports sensiblement égaux sous des pressions correspondantes.

2° Les volumes moléculaires des vapeurs saturées de ces substances à leurs points d'ébullition sous des pressions correspondantes sont sensiblement en raison directe des températures absolues de leur point critique et en raison inverse de leur pression critique.

3° Les rapports des densités de vapeur mesurées aux densités théoriques sont sensiblement égaux, si l'on a soin de comparer les substances à leur point d'ébullition sous des pressions correspondantes.

4° Les pressions critiques des dérivés halogénés étant égales, il s'ensuit que, pour ces corps, les pressions correspondantes sont des pressions égales. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sulfure ferreux cristallisé ; J. MOREL (*Bull. des trav. de l'Univ. de Lyon*, 1888, p. 284 ; *Z. f. Kr.*, t. **18**, p. 529). — Ayant chauffé au rouge du sulfure d'antimoine avec de la limaille de fer, l'auteur a obtenu des croûtes minces de sulfure ferreux (*troïlite*) en petits octaèdres réguliers, noirs, à éclat métallique. L. B.

Sur un procédé de préparation du chlorure de vanadyle ; L. L'HOTE (*Ann. chim. phys.*, 6e série, t. **22**, p. 404). — L'auteur, ayant eu à sa disposition plusieurs kilogrammes d'une vanadinite de San Luis de Potosi (Mexique) renfermant 14,5 0/0 d'anhydride vanadique, en extrait sans perte le chlorure de vanadyle par un procédé très simple. Le minerai pulvérisé est mélangé intimement avec du noir de fumée et de l'huile, la masse calcinée au rouge vif à l'abri de l'air ; le zinc et l'arsenic s'éliminent complètement à l'état de vapeurs. Le mélange est ensuite introduit dans des tubes de verre qu'on fait traverser par un courant de chlore sec et qu'on chauffe progressivement au bain d'huile, en allant jusqu'à 300°. L'extrémité des tubes est en

relation avec des tubes en U à ampoules, placés dans un mélange réfrigérant. On y recueille le chlorure de vanadyle $VOCl^3$, liquide jaune d'or, fumant à l'air, bouillant à 126°,5. Lorsqu'un tube cesse de fournir ce chlorure, on le remplace par un autre tout chargé; la préparation devient ainsi continue. L. B.

Recherches sur le glucinium; G.-KRÜSS et H. MORAHT (*Lieb. Ann. Chem.* t. **260**, p. 161 à 193). — Il a été déjà rendu compte de ce travail [*Bull.* (3), t. **4**, p. 377 et 833]. ED. W.

Sur le poids atomique du rhodium; K. SEUBERT et K. KOBBÉ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **260**, p. 314-325). — Le chlorure purpuréorhodique $Rh^2(AzH^3)^{10}Cl^6$ a été préparé suivant les indications de M. Jœrgensen. Ce sel, en raison de sa stabilité à l'égard des agents chimiques et de la facilité avec laquelle il peut être purifié, se prête très bien à la détermination du poids atomique du rhodium. Son analyse a conduit pour ce poids atomique au nombre 102,7 (pour O = 15,96), résultat tout à fait conforme à celui obtenu par M. Jœrgensen, qui a donné le nombre 103 pour O = 16, soit 102,74 pour O = 15,96. ED. W.

Ferromanganèse cristallisé; B. RATHKE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **260**, p. 326-332). — L'auteur a examiné divers échantillons de cristaux observés sur des blocs de ferromanganèse de teneur en manganèse allant de 24 à 82 0/0. Les cristaux sont d'autant plus nets que cette teneur est plus élevée, et ces cristaux sont plus riches en manganèse que le bloc lui-même. Un bloc à 72 0/0 Mn offrait des prismes hexagonaux de 1 millimètre tenant 76 0/0 Mn; d'autres cristaux, de même apparence, pris sur un bloc à 82 0/0 renfermaient 82,5 0/0 Mn. On sait que le manganèse augmente la faculté du fer de fixer le carbone; il était donc intéressant de rechercher la teneur en carbone de ces divers échantillons cristallisés : 1, bloc à 82 0/0 Mn; 2, bloc à 72 0/0; 3, bloc à 41 0/0. Voici la composition des cristaux :

	I.	II.	III.
C.....	7.14-7.51	7.36-7.60	6.46-6.50
Si.....	0.18	0.15	0.52
Fe.....	9.48	16.92-17.06	47.93
Mn.....	82.45	75.71-75.75	44.99
P.....	0.10	0.12	0.00

On tire de là les rapports

	I.	II.	III.
$\frac{Fe + Mn}{C}$	2,679	2,746	3,111
$\frac{Fe + Mn}{C + Si}$	2,620	2,722	3,007

On voit par là que les ferromanganèses très riches en manganèse renferment beaucoup plus de carbone (la teneur 7,36 — 7,50 n'a jamais été observée) que ceux qui sont notablement plus pauvres. L'étude cristallographique montre que cette différence n'est pas fortuite. D'après M. E. Mallard, la forme cristalline varie avec la teneur en manganèse. Les cristaux riches en manganèse (au delà de 55 0/0) sont des prismes hexagonaux ou pseudohexagonaux, avec un angle de 120° qui devient 112°33′ pour les cristaux moins riches. Les cristaux examinés par l'auteur, à 82 0/0 Mn offrent l'angle de 120°; quant à ceux qui renferment 45 0/0 Mn et 6,50 0/0 C sont des prismes orthorhombiques d'un angle = 136°10′, tronqués sur les angles aigus par la face *h'* formant avec la face *m* un angle de 112° environ que M. Mallard avait envisagé comme l'angle du prisme. Les analyses de l'auteur montrent que ce n'est pas seulement le manganèse qui détermine le changement de forme, mais aussi le carbone. ED. W.

Recherches sur le carbone de la fonte spéculaire; B. RATHKE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **260**, p. 333-337). — La dissolution de la fonte spéculaire par les agents oxydants laisse une substance limoneuse que Berzélius a assimilée aux matières humiques en raison de sa solubilité dans les alcalis avec une coloration brune. Pour obtenir ce composé, l'auteur a attaqué le ferromanganèse (à 66 0/0 Mn), qui renferme certainement le carbone *combiné* en totalité, par le brome et l'eau. Il se produisit une certaine quantité de tétrabromure de carbone CBr^4, mais la majeure partie du carbone resta sous la forme d'une masse charbonneuse renfermant 50 0/0 C; 2,12 0/0 H; 25,19 0/0 O et au delà de 20 0/0 Br. Le carbonate de sodium bouillant enlève à ce produit au delà des 2/3 du brome, et le résidu, qui pesait 92,2 0/0 de la matière primitive, avait retenu du sodium. Sa composition était : C = 50,71 0/0; H = 2,18 0/0; Br = 7,41; Na = 7,39; O = 32,36. La substance charbonneuse produite par l'action du brome sur le ferromanganèse présente donc bien les caractères d'un acide organique. ED. W.

Sur les combinaisons alcoolyées du cadmium et du magnésium ; Ph. LŒHR (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **261**, p. 48-87). — CADMIUM. — On a fait agir les iodures alcooliques sur le métal seul ou allié à du sodium, avec ou sans intervention d'éther acétique, dans des tubes en verre dur, scellés, après y avoir fait le vide. Le cadmium agit lentement sur l'*iodure de méthyle* à 90-110° (réaction terminée après 20 à 24 heures à 110°). Il se produit une forte pression due à des carbures saturés, probablement l'éthane, et une masse cristalline, mélange de beaucoup de CdI^2 avec un peu d'iodométhylate CH^3ICd. Ce produit étant distillé à 110° dans un courant de gaz carbonique sec, fournit un liquide dont la composition correspond à un mélange de cadmium-diméthyle avec 24 0/0 d'iodure de méthyle. Le *cadmium diméthyle* $Cd(CH^3)^2$ possède les propriétés générales du zinc-méthyle, la présence d'iodure de méthyle paraît seule diminuer l'intensité des réactions, oxydation à l'air [$Cd(OCH^3)^2$], action de l'eau, etc. C'est un liquide réfringent qui distille à 104,5, c'est-à-dire plus haut que le zinc-méthyle ; il se concrète dans un mélange de glace et de sel en une masse cristalline blanche (1). Il possède une odeur alliacée. Sa densité de vapeur est conforme à la formule $Cd(CH^3)^2$; la présence de CH^3I est sans influence, sa densité de vapeur étant la même.

L'action du cadmium ou de l'iodure de cadmium sur le mercure méthyle et sur le zinc-méthyle n'a fourni dans aucune circonstance du cadmium-méthyle.

L'action du cadmium sur l'*iodure d'éthyle* fournit beaucoup de gaz (éthane et éthylène) et une masse blanche, mélange d'iodure de cadmium et d'*iodéthylate* CdC^2H^5I. Le rendement de celui-ci est beaucoup plus élevé que celui de l'iodométhylate. On pouvait espérer que sous l'influence de la chaleur cet iodéthylate fournirait une quantité notable de cadmium-éthyle ; malheureusement il n'en est pas ainsi, car ce composé se décompose à 194° en iodure de cadmium, cadmium, beaucoup d'éthane, ainsi que des gaz moins hydrogénés. Les résultats obtenus avec l'*iodure de propyle* sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec l'iodure d'éthyle. Le *propyliodure* accompagnant l'iodure de cadmium se décompose à 185-187° en donnant du propane et du propylène.

(1) L'auteur a, à cette occasion, examiné l'action du froid sur d'autres composés organométalliques. Le froid produit par l'évaporation de CO^2 liquide fait prendre presque immédiatement le *zinc-méthyle* en une masse cristalline ; le *zinc-méthyle* et le *mercure-méthyle* après quelque temps. Le *mercure-éthyle* devient seulement visqueux.

Magnésium. — Contrairement aux indications de Cahours, le magnésium, en rubans ou en limaille, seul ou allié à du sodium, est tout à fait sans action sur l'iodure de méthyle à froid et très faible à 160°. Mais l'intervention d'éther acétique détermine la réaction déjà à froid et la rend complète à 110° après quarante ou cinquante heures. Le produit solide ne fournit, par la distillation dans un courant d'hydrogène, que de l'iodure de méthyle (l'excès de ce corps), même à 330°. Le résidu gris décompose très vivement l'eau. On obtient le même produit, qui n'est donc pas de l'iodométhylate, par l'action du magnésium sur le mercure-méthyle, à 130°; il n'y a dans ce cas aucune pression dans les tubes. Ce corps, qui est le *magnésium-méthyle*, s'enflamme lorsqu'on cherche à le distiller dans un courant de gaz carbonique sec; il partage cette propriété avec le magnésium lui-même. L'analyse a montré que le produit de la réaction renferme 71,7 0/0 de mercure métallique, 6,3 0/0 à l'état de mercuréthyle (7,25) et 20,82 0/0 de magnésium-méthyle. Ce composé est donc *solide*, *infusible* et *non volatil;* la chaleur ne le décompose qu'au delà de 250°. On obtient dans les mêmes circonstances le *magnésium-éthyle* $Mg(C^2H^5)^2$ doué des mêmes propriétés générales que le magnésium-méthyle et se décomposant vers 300°..

Le magnésium-méthyle et le magnésium-éthyle se produisent aussi par l'action de la limaille de magnésium sur le zinc-méthyle et le zinc-éthyle.

Le magnésium réagit complètement sur l'iodure de propyle déjà à 75-80° pour donner un mélange d'iodure de magnésium et de *propyliodure de magnésium* fumant à l'air et décomposant vivement l'eau, même après avoir été longtemps fortement chauffé. Les gaz dégagés sont formés de propane, de propylène et d'un peu d'hydrogène. ED. W.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'azote dans les terres arables par la méthode de Kjeldahl; J.-A. MULLER (*Ann. chim. phys.* 6e série, t. **22**, p. 393). — On pèse 15 grammes de la terre à essayer, réduite en poudre fine et séchée dans le vide, et on l'introduit dans un matras d'essayeur de 75 centimètres cubes environ, dont le col a été préalablement recourbé à la lampe, de ma-

nière à former une petite cornue. On ajoute à la terre 0gr,3 d'acide stéarique pur ou mieux d'acide benzoïque, puis enfin 30 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant. L'appareil est chauffé dans une petite étuve cylindrique, à doubles parois en clinquant avec fond de carton d'amiante; le col du matras sortant de l'étuve s'engage dans un petit ballon destiné à recevoir le peu d'acide sulfurique qui peut distiller. La chauffe dure douze à dix-huit heures; on chauffe d'abord très doucement, puis on élève progressivement la température, enfin on chauffe assez fort de manière à distiller environ 1cc,5 d'acide sulfurique. L'attaque est terminée lorsque le résidu terreux est devenu blanc. Lorsque la terre est calcaire, il faut prendre quelques précautions; il convient de la décarbonater d'abord par l'acide sulfurique étendu et pur, d'évaporer au bain-marie, puis à 110° et alors de procéder comme il a été dit.

L'azote étant ainsi entièrement passé à l'état de sulfate d'ammonium, on reprend la masse refroidie par de l'eau distillée bien exempte d'ammoniaque, on filtre dans un ballon, on lave le filtre jusqu'à ce qu'on ait environ 350 grammes de liquide, puis on ajoute un excès de lessive de soude à 50° B. et quelques morceaux de pierre ponce. On distille alors avec les précautions d'usage, de manière à avoir 180 centimètres cubes en 3 heures et demie ou 4 heures. On termine le dosage à la manière ordinaire. L'auteur a comparé les résultats obtenus avec ceux que fournit l'emploi de la chaux sodée et trouvé un accord tout à fait satisfaisant. En général, la méthode à l'acide sulfurique donne des chiffres très légèrement inférieurs à ceux que fournit la chaux sodée (0gr,04 en moyenne par kilogramme de terre sèche); elle offre l'avantage sur l'ancienne de ne pas exiger de surveillance et de permettre de mener de front plusieurs dosages. L. B.

Sur la richesse et le dosage du vanadium dans les roches et les minerais; L. L'HOTE (*Ann. chim. phys.* 6e série, t. **28**, p. 409). — La matière à essayer est pulvérisée et intimement mélangée avec du charbon.

Le mélange est calciné au rouge à l'abri de l'air pour chasser l'arsenic (on fait cette opération dans le cas d'un minerai; dans le cas d'une roche, non arsénifère, cette calcination préalable est inutile). Ensuite on introduit le mélange dans un tube de verre qu'on fait parcourir par un courant de chlore sec et qu'on chauffe dans un bain d'huile à 300°. On recueille les produits volatils qui peuvent se dégager, dans deux tubes barboteurs à boules de Mohr renfermant de l'eau distillée. S'il y a du vanadium, celui-ci donne

du chlorure de vanadyle qui, au contact de l'eau, se décompose avec dépôt rouge d'acide vanadique. Pour doser ce corps, après avoir acidulé par l'acide sulfurique pour redissoudre l'acide vanadique, on réduit par le zinc et on titre à chaud par le permanganate en procédant comme pour un essai de fer par le procédé Margueritte. On opère par comparaison avec une solution sulfurique d'acide vanadique pur, de richesse connue. L. B.

Sur la réaction entre les sels ferriques et les sulfocyanates; G. KRÜSS et H. MORAHT (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **260**, p. 193-212). — Au cours de leurs recherches sur le glucinium, les auteurs ont eu à doser de petites quantités de fer contenues dans les combinaisons gluciques, et ils ont cherché à effectuer ce dosage par le sulfocyanate de potassium, en faisant usage du spectrophotomètre. On admet que la réaction a lieu d'après l'équation (nous conservons la notation de l'auteur) :

$$FeCl^3 + 3KCAzS = Fe(CAzS)^3 + 3KCl.$$

Le maximum d'absorption doit donc se produire après l'addition de 3 molécules de sulfocyanate à 1 molécule ($FeCl^3$) de sel ferrique; or les résultats obtenus furent tellement inexplicables que les auteurs crurent devoir vérifier cette réaction; ils établirent deux liqueurs titrées, l'une de fer, l'autre de sulfocyanate. Le titre du sulfocyanate était tel qu'il correspondait à 3 molécules pour 1 atome de fer de la solution $FeCl^3$. Plusieurs séries d'expériences montrèrent que l'absorption de la lumière va en augmentant jusqu'à l'addition de 4 volumes de sulfocyanate pour 1 volume de solution ferrique, soit 12 KCAzS pour 1 $FeCl^3$: elle est alors maximum. Même résultat avec l'alun ferrique. La conclusion à tirer de ce fait c'est que la coloration n'est pas due au sulfocyanate ferrique $Fe(CAzS)^3$, mais au sulfocyanate double $Fe(CAzS)^3.9KCAzS$. Cette interprétation s'est trouvée pleinement justifiée par la préparation de ce sel double et de plusieurs autres. Mais, même en se basant sur ce rapport de 12 à 1, le dosage calorimétrique du fer par cette réaction n'est pas réalisable, parce que ce sel double est en partie dissocié par l'eau et que par conséquent le coefficient d'extinction n'est pas proportionnel à la concentration.

Sulfocyanates doubles. — On dissout de l'hydrate ferrique récemment précipité dans une solution aqueuse d'acide sulfocyanique, puis on y ajoute une quantité déterminée d'une solution titrée de sulfocyanate alcalin, suivant le sel double à obtenir, et on concentre la solution sur l'acide sulfurique. Le sulfocyanate double

cristallise alors et peut être recristallisé dans l'eau. On a obtenu ainsi les sels suivants :

$Fe(CAzS)^3.9KCAzS + 4H^2O$. — Prismes rhomboïdaux hygroscopiques ressemblant au permanganate quand ils sont secs. Insolubles dans l'éther anhydre, ils se dissolvent dans l'éther aqueux, mais la solution abandonne bientôt des cristaux de sulfocyanate de potassium, tandis que le sulfocyanate ferrique reste dissous. L'eau *pure* dissout le sel double sans l'altérer, mais l'eau ordinaire, le chlorure de sodium et d'autres sels ainsi que HCl en affaiblissent la coloration et finissent par troubler la solution.

$Fe(CAzS)^3.3KCAzS$. — Prismes hexagonaux, très déliquescents, d'une couleur plus pâle que le sel précédent et tirant sur l'orangé.

$Fe(CAzS)^3 9AzH^4CAzS + 4H^2O$ et $Fe(CAzS)^3.3AzH^4CAzS$. — Ces sels ressemblent aux sels potassiques, mais sont plus hygroscopiques et moins stables.

$Fe(CAzS)^3 9NaCAzS + 4H^2O$. — Ce sel cristallise en rhomboèdres volumineux ou en prismes hexagonaux. Il est moins hygroscopique et beaucoup plus stable que le sel potassique.

$Fe(CAzS)^3 9LiCAzS + 4H^2O$. — Sa solution abandonne d'abord dans le vide de petits cristaux d'apparence rhomboédrique, puis l'eau-mère, qui ne se concentre que très lentement, se prend subitement en cristaux ayant la forme du sel potassique. Ces cristaux sont très déliquescents.

Ce qui montre bien que la coloration rouge produite par les sulfocyanates dans les sels ferriques est due à un sulfocyanate double, c'est que si l'on étend d'eau *distillée* une solution de sulfocyanate ferrique jusqu'à ce qu'elle ne présente plus qu'une faible teinte jaune, puis qu'on y ajoute une solution concentrée de KCAzS, la la coloration rouge foncé apparaît immédiatement. ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Oxydation du cyanure de potassium par le permanganate; J. VOLHARD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **259**, p. 377). — D'après Baudrimont, cette oxydation fournit l'urée et ses produits de transformation (acides oxalique et formique) ainsi que les acides azoteux et azotique. En solution alcaline il se produit

beaucoup d'azotite et peu d'urée; en solution acide, beaucoup d'urée. Pensant que le produit immédiat de l'oxydation est le cyanate de potassium, l'auteur a ajouté, après oxydation de la solution à 0°, du sulfate d'ammonium et a obtenu, par l'évaporation ultérieure, une quantité telle d'urée que ce procédé peut servir à sa préparation.

A une solution de 39 grammes de cyanure de potassium et de 10 grammes de potasse dans 100 centimètres cubes d'eau, on ajoute peu à peu 63 grammes de permanganate dissous dans 1 litre, mais sans attendre la décoloration du manganate vert d'abord formé; l'addition peut être faite en une demi-heure si l'on a soin de maintenir la température au-dessous de 0° par l'addition de glace et de faire barboter de l'air dans la solution pour l'agiter. On y ajoute ensuite 70 grammes de sulfate d'ammonium dissous dans un peu d'eau, on fait bouillir, on filtre, on évapore et on épuise le résidu par l'alcool. On obtient ainsi en moyenne 24 grammes d'urée, soit les 68 centièmes de la quantité théorique. ED. W.

Sur la diméthyléthylène-diamine; A. ANGELI (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1357). — Ciamician et Zanetti ont montré dernièrement (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1968 et 3176) que les dioximes se changent en diamines quand on les réduit par le sodium et l'alcool.

La dioxime du biacétyle suit la règle générale : on dissout cette dioxime dans l'alcool absolu, puis on traite par le sodium jusqu'à saturation à la température du bain-marie. Le produit de la réaction est traité par l'eau et distillé. On obtient ainsi un liquide fortement alcalin qui donne un chlorhydrate cristallin et déliquescent. Ni la base ni le chlorhydrate n'ont été analysés; mais le chloroaurate $C^4H^{12}Az^2 2HClAuCl^3$ forme de beaux cristaux jaune orangé, peu solubles dans l'eau et fusibles à 238°.

L'oxalate neutre est en petits cristaux blancs, insolubles dans l'alcool absolu. A 235° ils commencent à jaunir, et fondent à 238° en se décomposant. D'après l'analyse de ces deux sels, on peut dire que la réduction de la dioxime du biacétyle s'est faite suivant l'équation

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CAzOH \\ \quad\quad | \\ CH^3\text{-}CAzOH \end{array} + 4H^2 = \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH\text{-}AzH^2 \\ \quad\quad | \\ CH^3\text{-}CH\text{-}AzH^2 \end{array} + 2H^2O.$$

CH. C.

Sur quelques dérivés de la triméthylène-diamine; A. GOLDENRING (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1168). — Il est facile d'obtenir la γ-anilidopropylphtalimide

$$C^8H^4O^2 : Az\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2AzHC^6H^5$$

en chauffant la γ-bromopropylphtalimide

$$C^8H^4O^2 : Az\text{-}CH^2CH^2CH^2Br$$

avec un excès d'aniline.

L'opération se fait au bain d'huile à 150°. Au bout d'un quart d'heure, on traite le produit obtenu par l'ammoniaque aqueuse, et l'on chasse l'excès d'aniline par un courant de vapeur d'eau. On obtient comme résidu une huile épaisse, que l'on traite, à chaud, par l'acide chlorhydrique concentré.

On filtre bouillant, et par refroidissement on voit se déposer des cristaux granuleux d'un chlorhydrate, que l'on décompose par l'ammoniaque. Le produit obtenu est dissous dans une petite quantité de benzine, puis la solution est traitée par un grand excès d'alcool absolu. Il se dépose ainsi des aiguilles jaunâtres, fusibles à 144-145°, formées par un dérivé diphtalique de la bitriméthylène-phényltriamine $C^6H^5\text{-}Az<\begin{matrix}CH^2CH^2CH^2Az = C^8H^4O^2\\CH^2CH^2CH^2Az = C^8H^6O^2\end{matrix}$.

Ce composé, traité par l'acide chlorhydrique en tubes scellés à 240°, se transforme en chlorhydrate de bitriméthylène-phényltriamine $C^6H^5Az<\begin{matrix}CH^2CH^2CH^2AzH^2\\CH^2CH^2CH^2AzH^2\end{matrix}$, 3HCl.

Lorsque les aiguilles fusibles à 144-145° ont été séparées par filtration, on évapore, et l'on fait cristalliser dans la ligroïne; on obtient ainsi des cristaux indistincts et jaunâtres, fusibles à 87-89° et constituant l'anilidopropylphtalimide.

Ce corps, chauffé pendant cinq heures au refrigérant ascendant avec de l'acide chlorhydrique fumant, se décompose en donnant de l'acide phtalique et du chlorhydrate de triméthylène-phényldiamine $(AzH^2CH^2CH^2CH^2AzHC^6H^5)2HCl$.

La base distille à 277° : c'est une huile très réfringente, à réaction fortement alcaline; elle absorbe l'acide carbonique de l'air. Le picrate se décompose à 195°. Le chloroplatinate, poudre jaune et cristalline, est trop peu stable pour qu'il soit possible de l'analyser.

En traitant 1 molécule de sulfure de carbone par 2 molécules de triméthylène-phényldiamine, Balbiano a obtenu un composé

$$C^{19}H^{28}Az^4S^2 = C^6H^5AzHC^3H^6AzHCS^2HC^6H^5AzH\text{-}C^3H^6AzH^2.$$

Ce composé, chauffé soit seul à 105°, soit en présence d'eau bouillante, se décompose en hydrogène sulfuré, phényltriméthylènediamine et *triméthylène-phénylsulfo-urée* $CS<\begin{matrix}AzH\text{-}CH^2\\Az(C^6H^5)CH^2\end{matrix}>CH^2$, cristallisant en beaux prismes blancs, fusibles à 215°.

Le phénylsénévol transforme la triméthylène-phényldiamine en *triméthylène-triphényldisulfo-urée* $C^3H^6 < \begin{matrix} AzHCSAzHC^6H^5 \\ AzC^6H^5.CSAzHC^6H^5 \end{matrix}$, qui forme de fines aiguilles fusibles à 144-145°.

En évaporant au bain-marie un mélange de cyanate de potassium et de monochlorhydrate de triméthylène-phényldiamine, on obtient une masse cristalline, qui abandonne à l'alcool absolu un corps fusible à 96-98° constituant l'*anilidopropylurée*

$$C^6H^5AzHC^3H^6AzHCOAzH^2.$$

Cette urée cristallise en mamelons formés d'aiguilles légèrement colorées en rose; à 120° elle se décompose en perdant de l'ammoniaque et se transforme en *triméthylènephénylurée*

$$CO < \begin{matrix} Az(C^6H^5)-CH^2 \\ AzH \text{———} CH^2 \end{matrix} > CH^2,$$

fusible à 213-215°. CH. C.

Formation d'acides gras volatils en partant du dextrose; O. LOEW (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 865). — Lorsque l'on traite une solution étendue de dextrose par de la mousse de platine, on observe une odeur très forte qui rappelle celle du beurre rance.

Cette odeur est due à la production d'un acide volatil, qui semble être l'acide valérianique.

Le sucre de cannes ne s'oxyde sous l'influence de la mousse de platine qu'après avoir été interverti par l'action d'un acide étendu.

Cette production d'acides gras au moyen des hydrates de carbone pourrait peut-être, et jusqu'à un certain point, expliquer la transformation des sucres en matières grasses dans les cellules, soit animales, soit végétales. CH. C.

Contribution à l'étude des acides γ-cétoniques; C. PAAL et **Th. HOFFMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1495). — On sait depuis longtemps que les acides γ-cétoniques se transforment en dérivés du thiophène, quand on les traite par les sulfures de phosphore; mais, chose remarquable, le rendement est d'autant plus faible que le poids moléculaire de l'acide est plus élevé; ainsi l'acide phényllévulique donne 30 0/0 de la théorie de phénylméthylthiophène; avec l'acide benzoylisosuccinique, on obtient à peine, en phénylthiophène, 10 0/0 du rendement théorique; l'acide benzoyléthylisosuccinique ne donne que des traces d'un dérivé thiophénique.

Pour voir si cette loi pouvait se généraliser, les auteurs ont préparé l'acide β-benzoyle-α-iso amylisosuccinique ou acide phénacyliso-amylmalonique, par l'action du bromure de phénacyle ($C^6H^5CO.CH^2Br$) sur le dérivé sodé de l'éther iso-amylmalonique.

Cet acide, traité par le trisulfure de phosphore, ne donne pas trace de composés thiophéniques.

L'éther *iso-amylmalonique* s'obtient par l'action du bromure d'amyle sur le dérivé sodé de l'éther malonique en suspension dans l'alcool. Après plusieurs heures de chauffe au bain-marie, on projette dans une grande quantité d'eau, et l'on rassemble au moyen de l'éther le produit huileux qui se précipite.

Après évaporation de l'éther, on rectifie le produit et l'on recueille finalement l'éther iso-amylmalonique, qui se distille à 240-242°.

Cet éther, traité à chaud par une lessive de potasse très concentrée, se saponifie lentement et se transforme *en iso-amylmalonate de potassium*, sel peu soluble dans les liqueurs alcalines.

L'acide libre, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine bouillante, cristallise en aiguilles groupées autour d'un centre; il fond à 93° en perdant du gaz carbonique. Les sels de calcium, de baryum, d'argent, de fer et de cuivre sont insolubles dans l'eau.

L'*amide* $C^5H^{11}CH-(COAzH^2)^2$ cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 210°.

L'acide isoamylmalonique, soumis à la distillation, se scinde quantitativement en gaz carbonique et *acide iso-amylacétique* $C^5H^{11}CH^2CO^2H$, huile incolore, peu soluble dans l'eau, et bouillant à 208-210°.

L'éther éthylique possède une odeur de fruit des plus agréables; il bout à 177°.

L'éther de l'*acide phénacyliso-amylmalonique*

$$\begin{matrix} C^6H^5-CO-CH^2 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\!\!>C=(CO^2C^2H^5)^2$$

s'obtient par l'action de la bromométhylphénylcétone (bromure de phénacyle) sur le dérivé sodé de l'éther amylmalonique mis en suspension dans l'éther absolu.

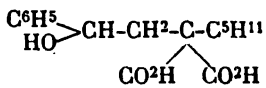
Il se saponifie facilement sous l'action de la potasse alcoolique et permet d'obtenir l'acide *phénacyliso-amylmalonique* ou *β-benzoyl-α-iso-amylisosuccinique*, que l'on purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et de benzine. Il fond à 160°.

Le sel de potassium est très soluble dans l'eau et l'alcool bouillant; le sel d'ammonium fond à 165°.

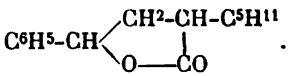
Si l'on chauffe cet acide avec un excès de poudre de zinc, on obtient une très faible quantité d'un hydrocarbure distillant entre 245 et 255° et possédant la composition d'un *octylbenzène* qui doit être $C^6H^5(CH^2)^5.CH<^{CH^3}_{CH^3}$.

Cet hydrocarbure forme une huile incolore et faiblement fluorescente qui ne se solidifie pas même à —20°.

L'acide phénacyliso-amylmalonique, traité en solution alcoolique par l'amalgame à 4 0/0, se transforme en *acide β-phényl-β-oxy-α-iso-amyléthylmalonique :*

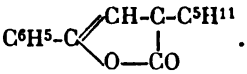


Cet acide est gommeux et par cela même très difficile à purifier; sous l'action de la chaleur, il perd de l'eau et du gaz carbonique et se transforme en *γ-phényl-α-iso-amylbutyrolactone*



L'acide phénacyliso-amylmalonique, chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, se dédouble nettement en gaz carbonique et *acide phénacyliso-amylacétique* ou *β-benzoyl-α-iso-amylpropionique* C^6H^5-CO-CH^2-CH(C^5H^{11})CO^2H. Cet acide est insoluble dans l'eau et cristallise dans un mélange d'alcool et de ligroïne en feuillets blancs fusibles à 103°.

Si l'on maintient pendant quelque temps cet acide à l'ébullition, il perd de l'eau et se transforme en une lactone huileuse, bouillant à 310-320°, et qui semble être la *γ-phényl-α-iso-amylbutényllactone :*



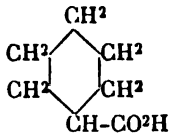
CH. C.

Sur les acides à basse teneur de carbone qui se trouvent dans le pétrole de Bakou; O. ASCHAN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 867). — Ces acides ont été obtenus en traitant par l'acide chlorhydrique les lessives alcalines qui avaient servi à laver les pétroles de Bakou.

Ils forment un liquide jaune, de densité 0,9891, dont l'odeur

participe à la fois de celle du pétrole et de celle de l'acide acétique. Pour les purifier, on les soumet à la distillation en recueillant chaque fois les portions passant de 240 à 270°.

Ces portions sont transformées en éthers méthyliques, et ces éthers sont soumis à de nombreuses distillations fractionnées. On peut ainsi isoler un corps qui bout à 165°,5-167°,5, et dont la composition est celle de l'éther méthylique de l'acide *hexanaphtène-carbonique* ou *hexaméthylène-carbonique*



Cet acide, que l'on obtient facilement par saponification de son éther, forme une huile épaisse non solidifiable à — 10°, bouillant à 215-217°, et dont la densité est de 0,95025.

Ce corps possède des propriétés acides très marquées. Ainsi, même à froid, il déplace l'acide chlorhydrique du chlorure de calcium en donnant un sel de formule $(C^6H^{11}CO^2)^2Ca+4H^2O$, qui perd son eau de cristallisation quand on l'abandonne simplement à l'air.

Ce sel possède une propriété singulière qui permet de reconnaître l'acide hexanapthène-carbonique.

Si l'on en prend une solution saturée à froid et qu'on la porte à l'ébullition, il se dépose bientôt des gouttelettes visqueuses qui disparaissent par refroidissement.

Les *sels de potassium et de sodium* sont anhydres, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool absolu.

Le *sel d'argent* forme un précipité caséeux, légèrement soluble dans l'eau froide.

Le *chlorure* $C^6H^{11}COCl$ s'obtient en traitant l'acide par la quantité théorique de pentachlorure de phosphore; il bout à 167-169° et n'est que lentement décomposé sous l'action de l'eau froide. Traité par le carbonate d'ammonium sec, il donne l'*amide* $C^6H^{11}.CO.AzH^2$, qui cristallise en feuillets nacrés, fusibles à 123°,5.

L'*anilide* cristallise en aiguilles flexibles, longues de plusieurs centimètres et fusibles à 93-94°. CH. C.

Sur l'acide glyoxylpropionique et ses dérivés; Louis WOLFF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **260**, p. 79 à 136). — La bromuration directe de l'acide lévulique peut, dans certaines circonstances, fournir l'acide β-bromolévulique, mais le produit habituel est l'acide dibromolévulique, fusible à 114-115° (t. **46**,

p. 353), qu'on peut obtenir par la bromuration de l'acide β-bromé (1), et qui renferme donc un des atomes de brome dans la position β. Comme il est différent de l'acide dibromé α β, sa formule ne peut être que

(1) $CH^3.CO.CBr^2.CH^2.CO^2H$ ou (2) $CH^2Br.CO.CHBr.CH^2.CO^2H$.

L'eau bouillante convertit à la longue cet acide dibromé en un acide $C^5H^6O^4$, par remplacement de Br^2 par O; il y a en même temps formation de diacétyle et de CO^2. L'acide $C^5H^6O^4$ paraissait d'après cela être l'acide diacétyl-carbonique $\begin{array}{l} CO.CH^3 \\ | \\ CO\text{-}CH^2CO^2H \end{array}$; néanmoins, d'après les produits qu'il donne par oxydation (acide succinique) et par l'action de l'hydroxylamine, sa constitution doit être représentée par la formule $\begin{array}{l} CO.COH \\ | \\ CH.CH^2.CO^2H \end{array}$; l'auteur le nomme en conséquence *acide glyoxylpropionique*. Pour la discussion sur la genèse de cet acide et sur la constitution de l'acide dibromolévulique, nous renvoyons au mémoire original.

Après avoir distillé le diacétyle, qui passe à 87-88°, on se débarrasse de HBr par le carbonate d'argent, on précipite l'argent dissous par H^2S et on évapore la solution au bain-marie. L'acide glyoxylpropionique reste sous la forme d'une huile incristallisable, mais se desséchant à l'état d'un vernis, soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu dans les autres dissolvants habituels. Il réduit la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal, le bichlorure de mercure à l'état de calomel; sa solution est très acide. Ses sels de calcium, de baryum, de zinc, sont solubles et incristallisables.

Le sel d'argent est un précipité floconneux d'où l'eau bouillante sépare de l'argent métallique. L'analyse de l'acide, qui n'a pu être purifié, n'a donné que des résultats assez éloignés de la théorie, mais ses réactions mettent sa constitution hors de doute. On a vu plus haut qu'il fournit de l'*acide succinique* par oxydation (par le permanganate). Mis en digestion avec de l'hydroxylamine ou son chlorhydrate, il donne naissance à l'*acide γδ-diisonitrosovalérique*

$$\begin{array}{l} CH{=}AzOH \\ | \\ C{=}AzOH \\ | \\ CH^2\text{-}CH^2.CO^2H \end{array}$$

(1) La forme cristalline de l'acide dibromé obtenu dans ces deux cas ne présente aucune différence; ce sont des prismes clinorhombiques dont les constantes sont consignées dans le mémoire.

qu'on isole par l'éther, après acidulation par l'acide sulfurique. L'acide diisonitrosovalérique est soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, un peu moins soluble dans l'eau froide et dans l'éther, très peu dans le chloroforme. Le *sel de baryum*

$$(C^5H^7Az^2O^4)^2Ba + 3H^2O$$

cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, se déshydratant à 110°. L'action du permanganate donne naissance à de l'acide succinique, de l'acide cyanhydrique et de l'acide azotique

$$\begin{array}{l} C(AzOH)\text{-}CH(AzOH) \\ | \\ CH^2.CH^2.CO^2H \end{array} + O^3 = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H \end{array} + CAzH + AzO^3H$$

réaction qui établit la position des groupes AzOH.

Lorsqu'on chauffe à 70° l'acide diisonitrosovalérique avec 4 fois son poids d'acide sulfurique, on obtient un acide monobasique $C^5H^6Az^2O^3$ (l'acide primitif— H^2O), qui est converti par les alcalis à froid en un isomère, l'acide cyanonitrosobutyrique

$$CAz\text{-}C(AzOH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$$

et à chaud en acide nitrosoglutarique $COOH.C(AzOH)CH^2.CH^2.CO^2H$ donnant par hydrogénation l'acide γ-amidoglutarique. Quant à la constitution de l'acide $C^5H^6Az^2O^3$, que l'auteur nomme *acide furazane-propionique*, elle est représentée par la formule

$$\begin{array}{l} CH{=}Az \\ | \quad\quad\quad > O \\ C{=}Az \\ | \\ CH^2.CH^2.CO^2H \end{array}$$

(le mot *furazane* désignant le groupe $\begin{array}{l} CH = Az \\ | \quad\quad > O \\ CH = Az \end{array}$). La transformation en acide cyanonitrosobutyrique a lieu par migration de l'hydrogène dans le groupe furazane.

Pour préparer l'acide furazane-propionique, après avoir chauffé le mélange d'acide dinitrosovalérique et d'acide sulfurique d'abord à 70°, puis au bain-marie pendant vingt minutes, on le verse dans 3 volumes d'eau et on extrait l'acide furazane-propionique par l'éther, puis on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en lamelles solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans l'eau froide, le sulfure de carbone, la ligroïne. Il se ramollit à 84° et fond à 86°. Le *sel de calcium* $(C^5H^5Az^2O^3)^2Cu + H^2O$ cristallise par évaporation en aiguilles brillantes, fusibles à 100° et ne perdant toute leur eau qu'au delà de 110°, en se décomposant. Le *sel d'argent* $C^5H^5Az^2O^3Ag$ est un précipité

cristallisable dans l'eau bouillante en aiguilles arborescentes.

L'acide furazane-propionique n'est pas modifié par SO^4H^2, ni par AzO^3H à 100°, ni par HCl à 130°. L'hydroxylamine libre est sans action à froid ; mais à 50-60°, elle le transforme dans l'amidoxime de l'acide cyano-nitrosobutyrique. L'étain en présence de HCl est sans action. Par l'action de l'anhydride acétique, on obtient, non un dérivé acétylé, mais l'*anhydride furazane-propionique* $(C^6H^5Az^2O^2)^2O$, qui cristallise dans le chloroforme en lamelles blanches fusibles à 67°, peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, solubles dans la benzine bouillante.

Acide cyanonitrosobutyrique CAz.C=Az(OH)-CH^2.CH^2.CO^2H. — Cet isomère de l'acide furazane-propionique se produit par l'action de la soude ou de l'ammoniaque à froid sur ce même acide ; on sursature la solution par l'acide chlorhydrique et on l'épuise par l'éther, d'où le nouvel acide cristallise par l'addition de benzine en prismes brillants, perdant de la benzine à l'air et se réduisant en une poudre blanche fusible à 87°, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Le *sel de calcium* $(C^5H^5Az^2O^3)^2 + 2H^2O$, peu soluble dans l'eau froide, cristallise en aiguilles microscopiques qui se décomposent à 120° avant de perdre leur eau de cristallisation. Le *sel d'argent* est un précipité qui fond dans l'eau bouillante en une masse noire. L'aniline donne naissance à une *anilide* (?) fusible à 137° et qui, maintenue en fusion, abandonne des cristaux fusibles de nouveau à 184° en se décomposant.

Lorsqu'on chauffe un instant à 60° l'acide cyanonitrosobutyrique avec quelques goutes d'acide sulfurique, on obtient une solution jaune ; si l'on ajoute à cette solution une couche d'eau, on observe à la surface de séparation une coloration bleue qui s'étend ensuite à la couche supérieure ; cette coloration passe au rouge cerise par l'agitation, mais se reproduit par l'addition d'une nouvelle quantité d'eau, puis il se sépare des aiguilles microscopiques d'un bleu noir, solubles dans les alcalis avec une couleur bleu foncé.

Lorsqu'on fait digérer une solution concentrée de cyanonitrosobutyrate de sodium avec de l'hydroxylamine en proportions moléculaires, puis qu'on chauffe après vingt-quatre heures vers 50°, on obtient, par l'addition d'acide acétique, de fines aiguilles de l'*amidoxime*

$$\begin{array}{l} H^2Az\text{-}C{=}Az(OH) \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C{=}Az(OH) \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^2.CH^2.CO^2H \end{array} ,$$

fusibles à 158° avec effervescence, solubles dans HCl et les carbonates alcalins, peu solubles dans les dissolvants neutres.

La solution aqueuse de cette amidoxime donne une coloration rouge avec Fe^2Cl^6, un précipité gris vert avec SO^4Cu. L'amidoxime se dissout dans HCl étendu et bouillant avec une couleur rouge, qui vire au bleu par les alcalis; c'est le même composé que celui fourni par l'action de SO^4H^2 sur l'acide cyanonitrosobutyrique; on l'observe aussi comme produit secondaire dans la préparation de l'acide furazane-propionique.

Acide α-nitrosoglutarique $\begin{matrix}(OH)Az=C.COOH\\ |\\ CH^2.CH^2.CO^2H\end{matrix}$. — On l'obtient en faisant bouillir l'acide cyanonitrosobutyrique avec 2 parties KOH dans 6 parties d'eau, sursaturant par l'acide sulfurique et épuisant par l'éther. Peu soluble dans l'eau froide, l'éther, la benzine, il cristallise dans l'eau chaude (à 60°) en prismes mal formés, fusibles à 152° avec dégagement de CO^2. Le *sel de potassium* est très soluble; le *sel de baryum* $C^5H^5AzO^5Ba + 1,5H^2O$, très peu soluble, cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans l'acide acétique, en donnant sans doute le sel acide, qui n'a pu être isolé. Le *sel de calcium neutre* est un précipité cristallin. L'anhydride acétique bouillant décompose l'acide nitrosoglutarique d'après l'équation

$$\begin{matrix}CO^2H.C=AzOH\\ |\\ CH^2.CH^2.CO^2H\end{matrix} = CO^2 + \begin{matrix}COAzH^2\\ |\\ CH^2.CH^2.CO^2H\end{matrix}.$$

L'*acide succinamique* ainsi produit cristallise dans l'eau chaude en aiguilles fusibles à 157° (le point de fusion au delà de 300°, mentionné par Teuchert, se rapporte évidemment à un acide très impur). L'eau bouillante produit le même dédoublement.

Acide amidoglutarique ou *glutamique* $\begin{matrix}CH(AzH^2)-CO^2H\\ |\\ CH^2.CH^2.CO^2H\end{matrix}$ — Il se produit lorsqu'on réduit l'acide nitrosoglutarique par l'étain et HCl, et se distingue de l'acide amidoglutarique de M. Ritthausen en ce qu'il est *optiquement inactif;* néanmoins, l'examen cristallographique du chlorhydrate ne fait ressortir aucune différence. Ce chlorhydrate, peu soluble dans HCl concentré, cristallise en aiguilles pointues, fusibles vers 193° en se décomposant. L'acide amidoglutarique libre cristallise en lamelles solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide (1 : 66,7 p. d'eau à 20°), l'alcool, l'éther, la ligroïne (l'acide actif exige 100 p. d'eau à 20°). Il fond à 198°. Sa forme cristalline, petites tables orthorhombi-

ques, est différente de celle de l'acide actif. Le *sel de cuivre* $C^5H^7AzO^4Cu + 2,5H^2O$ cristallise en petites aiguilles bleues, solubles dans 1000 parties d'eau, tandis que le sel de cuivre de l'acide actif n'en exige que 400 parties.

Par la fusion, l'acide amidoglutarique perd 1 molécule H^2O pour donner l'anhydride $\begin{array}{l} CH^2.CH\text{-}CO^2H \\ | \quad\quad\quad > AzH \\ CH^2\text{-}CO \end{array}$, *acide pyrrolidone-carbonique*, d'après la nomenclature proposée par M. Tafel [*Bull.* (3), t. **4**, p. 497], qui est identique avec l'acide pyroglutamique de M. Haitinger et avec l'acide glutimique de M. Schutzenberger.

Acide butyrolactone γ-carbonique $\begin{array}{l} CO\text{———}O \\ | \quad\quad\quad | \\ CH^2.CH^2.CH.CO^2H \end{array}$. — On ajoute par petites portions 1 partie de nitrite de potassium à une solution étendue et refroidie à 0° de chlorhydrate d'acide glutamique. Après quelque temps, on étend d'eau et l'on fait bouillir la solution avec du carbonate du zinc, on filtre et on évapore : il se sépare ainsi des lamelles d'*hydroxyglutarate neutre de zinc* $C^5H^6O^5Zn + 3H^2O$.

Décomposé par H^2S, ce sel fournit de fines aiguilles hygroscopiques d'*acide butyrolactone-carbonique*, l'anhydride lactique de l'acide hydroxyglutarique, qui présente cependant une certaine stabilité. Ainsi on l'obtient en faisant évaporer à froid une solution aqueuse de la lactone, mais il reste mélangé à un grand excès de cette dernière; l'acide γ-hydroxyglutarique décrit par divers auteurs (Ritthausen, Dittmar, Markownikoff) constituait sans doute un semblable mélange.

L'*acide butyrolactone-γ-carbonique* $C^5H^6O^4$ est déliquescent, fusible à 49-50°, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Traité à l'ébullition par les carbonates, il donne les hydroxyglutarates. Mais si l'on effectue cette neutralisation à froid, on obtient les *butyrolactone-carbonates*. Celui de *calcium* $(C^5H^5O^4)^2Ca + 2H^2O$ se sépare par concentration sur l'acide sulfurique en fines aiguilles. Le *sel de zinc* $(C^5H^5O^4)^2Zn + 2H^2O$ est amorphe et vitreux; l'eau le transforme à la longue en hydroxyglutarate neutre peu soluble. Le *sel de baryum* $(C^5H^5O^4)^2Ba$ est également amorphe et vitreux.

L'*hydroxyglutarate neutre d'argent* $C^5H^6O^5Ag^2$ est un précipité floconneux peu abondant, obtenu par double décomposition avec les sels précédents: l'eau-mère du précipité retient soit l'hydroxyglutarate, soit le butyrolactate d'argent.

L'acide iodhydrique fumant réduit l'acide butyrolactone-carbonique en fournissant l'*acide glutarique* $C^5H^8O^4$. ED. W.

Action de l'ammoniaque et des amines sur l'éther acétosuccinique et ses dérivés substitués: W. Orren EMERY (*Lieb. Ann. Ch.*, *t.* **200**, p. 137-160). — MM. Conrad et Epstein ont obtenu, par l'action de AzH^3 sur l'éther acétosuccinique, l'éther amido-acétosuccinique dans lequel le groupe AzH^2 occupe les positions β et γ par rapport aux 2 carboxyles (*Bull.*, t. **49**, p. 641); ce composé perd facilement 1 molécule d'alcool pour donner une chaîne fermée

$$\begin{array}{l} CH^3.C{=}C.CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; |\qquad\;\; | \\ \quad AzH^2 \;\; CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array} - C^2H^5OH = \begin{array}{l} CH^3.C{=}C{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; |\qquad\;\; | \\ AzH{-}CO{-}CH^2 \end{array}.$$

M. Weltner est arrivé à un résultat analogue avec l'éther phénylacétosuccinique (*D. ch. G.*, t. **18**, p. 793), mais il a laissé ouverte la question de savoir si le produit obtenu est représenté par l'une des deux formules (lactame ou lactime)

$$\begin{array}{l} CH^3.C{=}C.COAzH^2 \\ \quad\;\; |\qquad\;\; | \\ AzH{-}CO{-}CH(C^6H^5) \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH^3.C{=}C.COAzH^2 \\ \quad\;\; |\qquad\;\; | \\ Az{=}C(OH){-}CH.C^6H^5 \end{array}.$$

L'auteur a pour but de trancher cette question et d'étudier la généralisation de cette réaction.

Ammoniaque et éther acétosuccinique. — On a abandonné à froid pendant vingt-quatre heures un mélange de cet éther avec deux fois son volume d'alcool absolu saturé de AzH^3 à 0°. Après évaporation lente, le résidu a fourni de grands cristaux transparents (prismes orthorhombiques) fusibles à 62°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, et ayant pour composition $C^{10}H^{17}AzO^4$. L'auteur envisage ce composé comme *l'éther α-amido-éthylidène-succinique* $\begin{array}{l} CH^3.C{=}C.CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; |\qquad\;\; | \\ AzH^2 \;\; CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$. Cet éther donne, par l'action de l'anhydride acétique à 160°, un dérivé *monoacétylé* (renfermant le groupe $AzH.COCH^3$), liquide épais, distillant à 175° sous une pression de 11 millimètres et d'une densité de 1,12673 à 20. Chauffé à 145-150° ou distillé *lentement* dans le vide (195° pour une pression de 12^{mm}) l'éther amidéthylidénosuccinique perd 1 molécule C^2H^5OH et fournit un produit qui cristallise dans l'éther en aiguilles blanches, fusibles à 133-134°. C'est la *lactame*

$$\begin{array}{l} CH^3.C{=}C.CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; |\qquad\;\; | \\ AzH{-}CO{-}CH^2 \end{array}.$$

Elle est soluble dans l'alcool, peu dans l'éther et cristallise dans l'eau sans altération. Chauffée avec de l'anhydride acétique, elle donne le dérivé *monacétylé*, poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'éther et fusible à 141-142°.

Méthylamine et éther acétosuccinique. — La réaction, conduite comme celle de l'ammoniaque, fournit un produit qui, n'ayant pu être amené à cristallisation, a été distillé dans le vide (à 160° sous une pression de 11^{mm}) ; il se sépare ainsi de l'alcool, déjà à 130°, et il passe une huile qui se concrète en aiguilles ; purifiées par cristallisation, celles-ci fondent à 42° et renferment $C^9H^{13}AzO^3$. C'est la *lactame* $\begin{array}{l} C(CH^3) = C.CO^2C^2H^5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ Az(CH^3)\text{-}CO\text{-}CH^2 \end{array}$. Elle n'a pas fourni de dérivé acétylé.

Avec l'*éthylamine*, la *propylamine*, etc., on obtient de même les *lactames* correspondantes. Le dérivé *éthylique* $C^8H^{10}O^3AzC^2H^5$ distille à 165° (14^{mm}) et cristallise en petites aiguilles fusibles à 75-76°. Le dérivé *propylique* $C^8H^{10}O^3AzC^3H^7$ distille à 172° (14 à 15^{mm}) et fond à 50°. Le dérivé *isobutylique* $C^8H^{10}O^3AzC^4H^9$ fond à 65° et distille dans le vide à 175°. Enfin, le dérivé *amylique* $C^8H^{10}O^3AzC^5H^{11}$ fond à 51-52° et distille à 188° (16^{mm}); il est en lamelles qui jaunissent à l'air.

Ammoniaque et méthylacétosuccinate d'éthyle.— La réaction de l'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu s'effectue à froid et l'on obtient en évaporant après vingt-quatre heures un résidu sirupeux cristallisable. Purifié par cristallisation dans l'éther acétique, le produit se présente en petits prismes fusibles à 127° et constitue la *lactame de l'α-amido-éthylidène-succinate d'éthyle* $\begin{array}{l} CH^3.C = CCO^2C^2H^5 \\ | \qquad\quad | \\ AzH\text{-}CO\text{-}CH.CH^3 \end{array}$ isomérique avec celle obtenue par la méthylamine et l'éther acétosuccinique. Elle se forme directement à froid, sans qu'on observe la formation intermédiaire d'un éther amidé.

Ammoniaque et phénylacétosuccinate d'éthyle. — Le produit brut de la réaction est en cristaux rhombiques fusibles à 126-127°; mais après cristallisation dans l'éther acétique bouillant, le point de fusion s'élève à 147-149°. A cet état, le produit paraît être un mélange. Si on le maintient longtemps à 160°, il fond de nouveau à 127-128° et sa composition est alors bien celle de la *lactame* $C^8H^9O^3(C^6H^5).AzH$ qui cristallise en petites aiguilles blanches, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'éther acétique.

La constitution assignée à ces lactames est justifiée par ce fait que celles qui dérivent de l'action de AzH^3 et qui renferment le groupe AzH fournissent un dérivé acétylé, ce qui n'a pas lieu pour celles qui résultent de l'action des amines et dans lesquels le groupe AzH est remplacé par AzR'. ED. W.

Oxydation de l'éther trithioformique; E. LAVES (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1414). — L'éther phénylique de l'acide trithioformique s'oxyde facilement quand on le traite par un excès de permanganate en présence d'un peu d'acide sulfurique. On laisse la réaction se faire pendant deux heures environ, puis on chauffe au bain-marie, et l'on détruit l'excès de permanganate par un courant de gaz sulfureux. Le précipité d'oxyde de manganèse, traité par l'alcool bouillant, lui abandonne un corps blanc cristallisé en belles aiguilles fusibles à 174-175° et répondant à la formule $CH\begin{cases}(SO^2C^6H^5)^2\\SC^6H^5\end{cases}$.

Ce corps est soluble dans le chloroforme et l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'eau, la benzine, l'éther, la ligroïne et l'alcool froid.

Il renferme 1 atome d'hydrogène remplaçable par du sodium, puis par un radical alcoolique; mais l'action de l'iodure alcoolique sur le dérivé sodé doit se faire en tubes scellés et à 100°; au réfrigérant ascendant, on n'observerait aucune action.

Le dérivé méthylé $CH^3\text{-}C\begin{cases}(SO^2C^6H^5)^2\\S\text{-}C^6H^5\end{cases}$, fond à 194°.

Il est probable que tous ces composés, soumis à l'action d'un oxydant convenable, pourront se transformer en trisulfones.

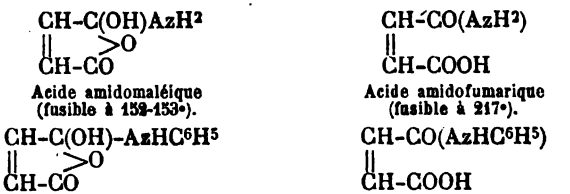
CH. C.

Sur les dérivés amidés et aniliques des acides fumarique et maléique; R. ANSCHÜTZ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 137 à 148). — MM. Anschütz et Wirtz ont décrit il y a quelques années (*Bull.*, t. **49**, p. 708) un *acide anilofumarique* fusible à 187°, obtenu par l'action des alcalis sur le maléinanile (plus facilement par l'aniline et l'anhydride maléique en solutions éthérées). L'auteur étant parvenu à obtenir un acide anilofumarique différent en partant d'un dérivé fumarique, ce premier acide doit être envisagé comme *l'acide anilomaléique.*

Il a en outre obtenu un acide *amidomaléique* isomérique avec l'acide amidofumarique fusible à 217°. Cet acide amidomaléique s'obtient sans doute à l'état de sel ammoniacal, lorsqu'on fait passer

un courant de gaz ammoniac sec à travers une solution d'anhydride maléique dans le chloroforme ou dans la benzine. Le produit gélatineux est soluble dans l'eau, et la solution, qui perd AzH^3 à chaud, fournit par l'addition de HCl un précipité cristallin qui est l'acide amidomaléique $C^4H^5AzO^3$. Cet acide est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant ; il fond à 152-153° et cristallise en tables transparentes anhydres. Traité par la potasse alcoolique, il est converti en acide fumarique, mais les alcalis aqueux ou la baryte le transforment déjà à froid en maléates.

Chlorure anilofumarique $C^{10}H^8AzO^2Cl$. On l'obtient en traitant le chlorure de fumaryle par une quantité d'aniline insuffisante pour la production de dianilide. Il cristallise dans l'éther anhydre en prismes jaunes de soufre, très réfringents, fusibles à 119-120°. Traité par l'eau, ou plus rapidement par un alcali puis par un acide, il donne *l'acide anilofumarique* proprement dit. Celui-ci fond à 230-231° et, quoique peu soluble dans l'eau, il l'est plus que l'acide fusible à 187° (aujourd'hui *acide anilomaléique*); l'un et l'autre fournit de l'acide fumarique par l'action des alcalis à chaud. Les dérivés amidés et anilidés ci-dessus sont représentés d'après l'auteur par les formules

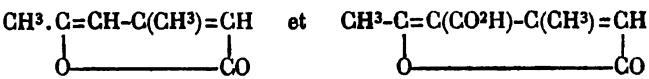


Acide amidomaléique (fusible à 152-153°). — Acide amidofumarique (fusible à 217°).

Acide anilomaléique (fusible à 187-187°,5). — Acide anilofumarique (fusible à 230-231°).

Pour les développements théoriques relatifs à cette constitution et à divers points soulevés par une note de M. Bischoff (*Ber.*, t. **22**, p. 620), voir le mémoire original. ED. W.

Recherches sur la mésitène-lactone et sur l'acide isodéhydracétique ; R. ANSCHÜTZ, P. BENDIX et W. KERP (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 148 à 186). — Dans un mémoire sur les produits de condensation de l'éther acétylacétique (*Bull.*, t. **42**, p. 502) Hantsch a décrit ces deux produits, pour lesquels les auteurs viennent confirmer les formules



Mésitène-lactone. — Acide isodéhydracétique ou mésitène-lactone-carbonique.

Mais ils sont d'un autre avis relativement à la nature du produit immédiat de condensation $C^{18}H^{22}O^9$, qui fournit l'acide isodéhydracétique par son dédoublement, ainsi que sur la nature du produit obtenu par l'action de l'ammoniaque à froid sur l'éther isodéhydracétique. Enfin, au lieu de l'acide homomésaconique signalé par M. Hantzsch, ils ont obtenu deux nouveaux acides.

I. Préparation de l'acide isodéhydracétique, de son éther et de sa lactone. — Le produit de condensation $C^{18}H^{22}O^9$ fusible à 61° n'est pas, comme l'a admis M. Hantzsch, une combinaison d'acide et d'éther isodéhydracétique par l'intervention de 1 molécule d'eau, mais une espèce de combinaison moléculaire dédoublable par des dissolvants inactifs; ainsi, l'addition de pétrole à sa solution chloroformique en précipite l'acide isodéhydracétique, tandis que l'éther reste dissous. Pour effectuer pratiquement ce dédoublement, on dissout le composé $C^{18}H^{22}O^9$ dans un mélange d'éther et de chloroforme plus léger que l'eau, on agite la solution avec de l'eau pure d'abord, puis avec une solution de CO^3K^2; l'acide isodéhydracétique se dissout dans la solution alcaline, son éther reste dissous dans le mélange chloroformique, accompagné de la mésitène-lactone qui accompagne le produit brut. On sépare ces deux produits par distillation dans le vide; la lactone passe à 126° sous une pression de 11 millimètres, l'éther à 166° (12^{mm}). La densité de l'éther à 20° est égale à 1,1673 (Duisberg a indiqué 1,136 à 27°). L'*isodéhydracétate de méthyle* $C^9H^{10}O^4$, obtenu par le sel de potassium et l'iodure de méthyle, cristallise dans l'éther en longues aiguilles incolores, fusibles à 67-67°,5 et distillant à 167° sous une pression de 14 millimètres.

La solution simultanée dans l'alcool de l'acide et de l'éther isodéhydracétique fournit une cristallisation du produit originaire de condensation, fusible à 61°.

II. Action de la potasse sur l'éther isodéhydracétique. — Les auteurs ont obtenu par cette action non l'acide homomésaconique fusible à 147°, signalé par M. Hantzsch, mais deux autres acides, $C^{10}H^{12}O^4$ et $C^8H^{10}O^3$. On ajoute 13 grammes KOH dissous dans 4^{cc},5 d'eau à 5 grammes d'éther isodéhydracétique chauffé à 100°. La réaction est très énergique; lorsqu'elle est terminée, le produit se prend par le refroidissement en une masse cristalline, qu'on reprend par un peu d'eau; on acidule légèrement par HCl et on épuise par l'éther pour enlever l'éther non décomposé et quelques produits secondaires, puis on ajoute un excès de HCl : il se précipite du chlorure de potassium et un acide floconneux. On épuise alors ce précipité par l'éther et on traite de même l'eau-mère. On

obtient ainsi les acides $C^{10}H^{12}O^4$, qui fond à 221°, et $C^8H^{10}O^3$, fusible à 149°.

L'*acide* $C^{10}H^{12}O^4$ est isomérique avec l'éther isodéhydracétique et presque insoluble dans l'éther, la benzine, l'eau froide ; l'eau bouillante le dissout un peu et l'abandonne en aiguilles vitreuses. Le *sel de potassium* $C^{10}H^{10}O^4K^2$ est déliquescent et soluble dans l'alcool ; le *sel de baryum* $C^{10}H^{10}O^4Ba + 4H^2O$ très soluble, cristallise en amas d'aiguilles concentriques. Le *sel de cuivre* (avec 3,5 H^2O) est un précipité vert-pomme. L'*éther méthylique* $C^{10}H^{10}O^4(CH^3)^2$ cristallise en prismes limpides, fusibles à 71°.

L'*acide* $C^8H^{10}O^3$, fusible à 149°, est moins soluble que le premier dans l'eau bouillante, mais il se dissout aisément dans l'éther, l'alcool, le chloroforme. Le *sel de baryum* $(C^8H^9O^3)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en petites aiguilles blanches ; le *sel d'argent* $C^8H^9O^3Ag$ est un précipité cailleboté.

III. Action de l'ammoniaque sur la mésitène-lactone et sur l'éther isodéhydracétique. — La mésitène-lactone fournit par l'action du gaz ammoniac le pseudolutidostyrile ou mésitène-lactame, composé décrit par M. Hantzsch (*D. chem. Ges.*, t. 17, p. 1019 et 2903) ; cette réaction confirme la formule donnée par cet auteur à la mésitène-lactone

$$\begin{array}{l} HC\text{-}C(CH^3)\text{-}CH \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ C(CH^3)\text{—}O\text{—}CO \end{array} + AzH^3 = \begin{array}{l} HC\text{-}C(CH^3)\text{-}CH \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ C(CH^3)\text{-}AzH\text{-}CO \end{array} + H^2O.$$

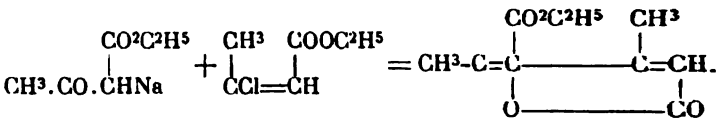
Traité à chaud par le gaz ammoniac, l'éther isodéhydracétique fournit la lactone $C^{10}H^{13}AzO^2$ (*carboxéthyle-lutidostyrile*) fusible à 137° qu'a fait connaître M. Collie (*Bull.*, t. 48, p. 319).

L'action de AzH^3 sur une solution alcoolique de l'éther a été étudiée par M. Hantzsch, qui a obtenu un composé $C^{10}H^{20}O^5Az^2$. La fixation directe de $2AzH^3$ devrait fournir un composé $C^{10}H^{18}O^4Az^2$, soit

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}C\text{-}C(CH^3)\text{-}CH \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad | \\ CH^3\text{-}C\text{——}O\text{——}CO < \begin{array}{l} AzH^2 \\ OAzH^4 \end{array} \end{array}$$

c'est-à-dire un sel analogue au carbamate d'ammonium. En opérant avec une solution dans l'alcool ou dans l'éther absolu, le produit obtenu offre en effet cette composition. C'est une poudre grenue blanche, qui fond à 104° en se dédoublant de nouveau en $2AzH^3$ et en éther isodéhydracétique. Traité par l'eau, il se dissout après s'être transformé en lamelles brillantes ; la solution donne avec $CuCl^2$ un précipité cristallin vert foncé, qui renferme $(C^{10}H^{14}O^4Az)^2Cu + H^2O$.

IV. Nouvelle synthèse de l'isodéhydracétate d'éthyle. — Les auteurs ont réalisé cette synthèse à l'aide de l'éther β-chloro-isocrotonique et de l'éther sodium-acétylacétique



On a obtenu de même l'éther méthylique.

L'acide isodéhydracétique offre, par l'ensemble de ses réactions, une grande analogie avec l'acide coumalique $\begin{array}{l} CO^2H\text{-}C\text{-}CH=CH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad | \\ \quad CH\text{-}O\text{—}CO \end{array}$ que l'ammoniaque convertit en acide oxynicotianique (substitution de AzH à O). Il en représente le dérivé diméthylé. ED. W.

Sur l'anhydride diglycolique; R. ANSCHÜTZ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 187-193). — On obtient l'anhydride diglycolique $O<\begin{smallmatrix} CH^2\text{-}CO \\ CH^2\text{-}CO \end{smallmatrix}>O$ en chauffant l'acide glycolique avec le chlorure d'acétyle; après avoir distillé l'excès de ce dernier et l'anhydride acétique formé, l'anhydride diglycolique reste sous la forme d'une masse cristalline. Il cristallise dans le chloroforme en longs cristaux soyeux, fusibles à 97°; il bout à 120° sous une pression de 12 millimètres. Dissous dans l'éther, il fournit avec l'aniline l'*acide anilodiglycolique* qui se sépare en beaux cristaux fusibles à 118°. On obtient aussi l'anhydride diglycolique en distillant l'acide diglycolique dans le vide. Il est isomérique avec le *glycolide* dont la constitution se représente par la formule $O<\begin{smallmatrix} CH^2\text{-}CO \\ CO\text{-}CH^2 \end{smallmatrix}>O$.

ED. W.

Dérivés sulfonés des acides crotoniques; W. AUTENRIETH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 332-357). — Parmi les dérivés des acides crotoniques il en est qui présentent deux isomères géométriques (*stéréo-isomérie*); d'autres, comme l'acide β-oxéthylcrotonique (Friedrich) et l'acide β-oxyphénylcrotonique (Autenrieth, *Bull.* (3), t. **4**, p. 122), seulement une. Cette différence doit être cherchée dans la nature de l'élément ou radical substitué; l'existence des *deux* formes paraît tenir à la *négativité* de l'élément substitué, tel que le chlore ou le groupe SR. Le résidu sulfinique $SO^2C^2H^5$ ou $SO^2C^6H^5$ doit de même, par son introduction dans la molécule crotonique, donner lieu à deux isomères géométriques.

C'est ce que l'auteur a vérifié jusqu'à présent pour les dérivés β-crotoniques. Ces dérivés ont été obtenus par double décomposition entre les acides β-crotoniques halogénés et les sulfinates (méthode Otto).

Acide β-phénylsulfinisocrotonique $\begin{array}{l} CH^3C\text{-}SO^2C^6H^5 \\ \| \\ HC\text{-}CO^2H \end{array}$. La réaction doit s'effectuer en tubes scellés, à 140-150°, entre le β-chloro-isocrotonate de sodium et le phénylsulfinate de sodium en solution aqueuse peu concentrée ; on enlève l'acide produit par l'éther, après avoir acidulé la solution. L'acide β-phénylsulfinisocrotonique cristallise dans l'eau en aiguilles aplaties. Si la température atteignait 180°, on n'obtiendrait pas cet acide ; on observe dans ce cas une forte pression dans les tubes, due sans doute à la décomposition du β-chloro-isocrotonate de sodium, décomposition facilitée évidemment par la configuration de la molécule permettant la séparation de NaCl ; le β-chlorocrotonate se décompose moins facilement.

Le même acide se forme par l'action de la potasse (2 molécules KOH) sur l'éther β-phénylsulfine-butyrique décrit dans le mémoire suivant ; il y a dans ce cas saponification et élimination de l'un des groupes $SO^2C^6H^5$.

L'acide β-phénylsulfinisocrotonique fond à 127° ; il se dissout dans 390 parties d'eau à 15° et dans 20 parties d'eau bouillante. Traité par l'hydrogène naissant, il fournit du mercaptan ; la potasse en excès le dédouble avec formation d'acide tétrolique

$$\begin{array}{l} CH^3.C\text{-}SO^2C^6H^5 \\ \| \\ HC\text{-}CO^2K \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH^3.C \\ \|\| \\ C.CO^2K \end{array} + C^6H^5SO^2K + H^2O.$$

L'acide phénylsulfiné ne paraît pas pouvoir donner de produit d'addition avec le chlore.

Le *sel de potassium* $C^{10}H^9SO^4K + 3H^2O$ cristallise en tables efflorescentes. Le *sel de baryum* $(C^{10}H^9SO^4)^2Ba + 2,5H^2O$ est en tables brillantes assez solubles ; le *sel de magnésium* (avec $6H^2O$) et celui de *zinc* ($6H^2O$) cristallisent également en tables. Le *sel d'argent* est un précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante et se décomposant subitement à 240-250°. *L'éther*

$$CH^3.C(SO^2C^6H^5) : CH.CO^2C^2H^5$$

est une huile incolore, ne distillant pas sans décomposition.

Acide β-phénylsulfinocrotonique $\begin{array}{l} C^6H^5SO^2.C.CH^3 \\ \| \\ HC.CO^2H \end{array}$. On le pré-

pare comme le dérivé isocrotonique, en portant la température à 160-180° pendant vingt à trente heures (au lieu de huit). Il cristallise dans l'eau en lamelles très brillantes, fusibles à 158°. Il est peu soluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Il se dissout dans 262 parties d'eau à 15° et seulement 4 parties à 100.

Le *sel de potassium* est déliquescent et cristallise difficilement en masses fibreuses. Il en est de même du *sel de baryum* (H^2O). Le *sel de magnésium* ($7H^2O$) cristallise en grandes tables limpides. Le *sel d'argent* est un précipité *amorphe*. — Une température de 200-210° transforme à la longue le dérivé crotonique en dérivé *isocrotonique*.

Acide β-éthylsulfinisocrotonique $\begin{array}{c} CH^3.C\text{-}SO^2C^2H^5 \\ \| \\ HC\text{-}CO^2H \end{array}$. — On l'obtient à l'aide de l'*acide β-diéthyle-sulfone-butyrique*

$$(C^2H^5SO^2)^2.C(CH^3).CH^2.CO^2H$$

(*Bull.* (2), t. **47**, p. 523) en traitant à froid son éther par 2.5 à 3 équivalents de potasse concentrée ou en le faisant bouillir quelques instants avec de la soude étendue, ou enfin en évaporant la solution de son éther dans l'ammoniaque alcoolique. Dans ce cas, on obtient d'abord l'*éther éthylsulfinisocrotonique*, qu'un excès d'ammoniaque ne tarde pas à saponifier; cet éther se sépare à l'état huileux, lorsqu'on reprend le résidu sirupeux par une solution étendue de CO^3Na^2. On peut aussi préparer l'acide en question en chauffant à 140-150° une solution aqueuse d'éthylsulfinate et de β-isochlorocrotonate de sodium. L'acide libre fond à 98°; il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, dans la benzine bouillante, peu dans la benzine froide. Sa solution aqueuse l'abandonne par évaporation lente en cristaux volumineux. Ses réactions générales sont celles du dérivé β-phénylsulfinique.

L'*acide β-éthylsulfinocrotonique* n'a pas pu être obtenu par l'action de l'éthylsulfinate de sodium sur le β-crotonate, et sa formation n'a pu être observée dans aucune circonstance. ED. W.

Sur les acides β-chlorocrotoniques de M. Geuther; W. AUTENRIETH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 358). — Dans la préparation de ces acides par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther acétylacétique, il est important d'effectuer la distillation du produit, non à feu nu, mais à l'aide d'un courant de vapeur d'eau, qui entraîne l'acide β-chloro-isocrotonique, tandis que l'acide chlorocrotonique demeure dans le résidu. Pour l'isoler

de ce résidu, on neutralise par CO^3Na^2, on concentre la solution filtrée, on l'additionne de 2 à 3 volumes d'alcool, pour précipiter en partie le phosphate et le chlorure de sodium; on distille ensuite complètement l'alcool, on acidule la solution par SO^4H^2 et on enlève l'acide β-chlorocrotonique par l'éther.

Tandis que l'acide β-chlorocrotonique libre, fusible à 94°,5, se transforme peu à peu à 180° en acide β-chloro-isocrotonique, son sel de sodium n'éprouve pas cette transformation lorsqu'on le chauffe vers 160°; mais il se décompose à 170°, ce que fait aussi le chloro-isocrotonate, en CO^2,NaCl et allylène; mais tandis que le sel isocrotonique est décomposé en totalité, il reste 10 0/0 du chorocrotonate inaltéré. Cette différence doit être attribuée aux positions géométriques respectives de Cl et de Na. ED. W.

Sur les acides phényl- et éthylsulfiniques; W. AUTENRIETH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 362). — L'acide phénylsulfinique humide ou en dissolution s'oxyde spontanément à l'air; mais l'acide bien sec est beaucoup plus stable. Son sel de sodium peut être chauffé en solution aqueuse à 180° sous pression sans subir de décomposition, tandis que l'acide libre se décompose déjà à 130° pour donner le phénylthiosulfonate de phényle $C^6H^5.SO^2S.C^6H^5$.

L'acide éthylsulfinique, qu'on prépare par l'action de l'acide azotique sur le mercaptan, est difficile à obtenir par ce procédé; c'est pourquoi l'auteur a employé le permanganate comme agent oxydant. On introduit, alternativement et par petites portions le mercaptan et une solution de permanganate (4 molécules) dans un flacon spacieux; par l'agitation le permanganate se décolore. L'oxydation terminée, on neutralise la solution filtrée et on évapore à sec. L'éthylsulfinate de potassium, après avoir été enlevé au résidu par l'alcool et de nouveau séché, est ensuite traité par PCl^5 qui le transforme en chlorure éthylsulfinique. On dissout ensuite ce chlorure dans l'alcool et on le réduit par la poudre de zinc; enfin on transforme l'éthylsulfinate de zinc en sel de sodium.

ED. W.

Sur quelques dérivés sulfurés des éthers acétylacétique, méthyl- et éthylacétylacétique; W. AUTENRIETH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 365-373). — L'étude des acides sulfocrotoniques a engagé l'auteur à étudier l'éther β-diphénylsulfone-butyrique et les dérivés correspondants des éthers acétylacétiques méthylés et éthylés. L'action des alcalis sur cet

éther est la même que sur l'éther β-diéthylsulfone-butyrique (voir 2 pages plus haut) ; la potasse concentrée et froide le saponifie et lui enlève en outre un des groupes phénylsulfiniques. Ses dérivés alcoylés, par contre, ne se dissolvent qu'à chaud dans la potasse et en se décomposant plus profondément.

L'*éther β-diphénylsulfone-butyrique*

$$(C^6H^5SO^2)^2.C(CH^3).CH^2.CO^2C^2H^5$$

a été préparé en oxydant par le permanganate l'éther β-dithiophénylbutyrique (*Bull.*, t. **47**, p. 522). Pour effectuer cette oxydation, on opère sur la solution de l'éther dans la benzine, qu'on agite avec du permanganate additionné d'acide sulfurique. L'éther diphénylsulfone-butyrique produit est enlevé par l'éther et purifié par cristallisation dans l'alcool ; il est en petits cristaux brillants, fusibles à 97°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid.

α-*Ethyle-β-diéthylsulfone-butyrate d'éthyle*

$$CH^3.C(C^2H^5SO^2)^2CH(C^2H^5).CO^2C^2H^5.$$

— Il résulte de l'oxydation de l'éther mercaptolique correspondant, obtenu par la condensation de l'éther éthylacétylacétique avec le mercaptan. Il cristallise en lamelles fusibles à 87-88°, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau bouillante. Il est insoluble à froid dans la potasse concentrée ; à chaud, il est décomposé et donne, entre autres produits, un acide fusible à 102°, dont la nature n'a pu être établie.

α-*Méthyle-β-diéthylsulfone-butyrate d'éthyle*

$$CH^3.C(C^2H^5SO^2)^2-CH(CH^3)CO^2C^2C^2H^5.$$

— Dérive par oxydation du produit de condensation de l'éther méthylacétylacétique avec le mercaptan. Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles fusibles à 79°.

α-*Ethyle-β-dithiophényle-butyrate d'éthyle*

$$CH^3.C(C^6H^5S)^2CH(C^2H^5).CO^2H^5.$$

— Produit de condensation de l'éthylacétylacétate d'éthyle avec le mercaptan phénylique. Il cristallise dans l'alcool en cristaux limpides qui fondent à 70-71°. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, l'éther, la benzine. Traité en solution benzinique par MnO^4K, il fournit l'éther α-éthyl-β-diphénylsulfone-butyrique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, fusible à 111°.

ED. W.

Sur les sulfures acétoniques ; Alf. DELISLE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **260**, p. 250-268). — Le but de ce travail est la synthèse de composés sulfurés à chaîne fermée, notamment de composés thiophéniques. Dans ce premier mémoire, l'auteur étudie le *phénylsulfure d'acétonyle* et ses dérivés [voir *Bull.* (3), t. **2**, p. 265].

Phénylsulfure d'acétonyle $C^6H^5.S.CH^2.CO.CH^3$. — On fait agir la monochloracétone (42gr) sur le thiophénate de sodium en suspension dans l'éther, au sein duquel on l'a produit (avec 50 gr. de thiophénol et 10gr,4 de sodium), entouré d'un mélange réfrigérant. Après distillation ultérieure de l'éther on distille le produit dans le vide ; il passe à 143-145° (15mm) et se concrète généralement dans le récipient. Il fond à 34-35° et distille sans grande décomposition à 268-269° sous la pression normale. D = 1,2444 à 4°. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en aiguilles déliées, peu soluble dans l'alcool, très peu dans l'éther de pétrole, mais très soluble dans les autres dissolvants organiques; il cristallise dans l'alcool en prismes et dans l'éther en tables. Il se dissout dans SO^4H^2 concentré avec une couleur orangée, qui passe au rouge, puis au bleu à chaud.

Il donne avec les bisulfites les combinaisons cristallisées en lamelles $C^9H^{10}SO.KHSO^3 + C^2H^6O$ et $C^9H^{10}SO.NaHSO^3$. La combinaison phénylhydrazinique cristallise dans l'alcool en prismes durs et brillants, fusibles à 82°,5 ; elle est assez instable.

Action de l'acide cyanhydrique. Acide α-oxy-β-thiophénylisobutyrique $C^6H^5S.CH^2.(COH)<^{CH^3}_{O^2CH}$. On dissout 10 grammes de phénylsulfure d'acétonyle dans l'éther, on y ajoute 7 à 8 grammes CyK pulvérisé, puis goutte à goutte et à de longs intervalles (8 à 9 jours en tout) de l'acide chlorhydrique concentré. Après quelques jours on concentre la solution éthérée, on l'additionne d'alcool et on la sature par le gaz HCl sec, en refroidissant par un mélange de glace et de sel. On obtient ainsi un éther, qu'on saponifie par la potasse alcoolique. L'acide oxythiophénylisobutyrique mis ensuite en liberté, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante additionnée de HCl, se présente en prismes déliés, fusibles à 97°. Le *sel d'argent* $C^{10}H^{11}SO^3Ag$ cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles ; le *sel de calcium* $(C^{10}H^{11}SO^3)^2Ca + H^2O$ peu soluble se dépose en amas de fines aiguilles ou en mamelons ; le *sel de baryum* cristalllise avec H^2O en prismes microscopiques assez solubles.

La solution de l'acide dans l'ammoniaque faible est oxydée par

le permanganate (vers 0°) ; il se forme de l'acide *α-oxy-β-phénylsulfonisobutyrique* $C^{10}H^{12}O^3(SO^2)$ qui est assez soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, très peu dans la benzine froide ; peu soluble dans l'éther, il cristallise dans ce dissolvant en prismes orthorhombiques qui fondent à 120-121°. Le sel $C^{10}H^{11}O^5SK + 2H^2O$ cristallise en longues aiguilles aplaties. Le sel de calcium $(C^{10}H^{11}O^5S)^2Ca + H^2O$ peu soluble est en aiguilles mamelonnées; le sel de baryum est soluble et amorphe.

L'oxydation du phénylsulfure d'acétonyle par le permanganate fournit la *sulfone* correspondante $C^6H^5.SO^2.CH^2.CO.CH^3$ accompagnée de phénylsulfonate de potassium, résultant d'une oxydation ultérieure de la sulfone, comme l'ont montré R. et W. Otto, qui ont décrit cette dernière (*Bull.*, t. **49**, p. 519).

La réduction du phénysulfure d'acétonyle en suspension dans l'eau par l'amalgame de sodium le dédouble en thiophénol et acétone ou plutôt son produit d'hydrogénation, l'alcool isopropylique.

La potasse dédouble le phénylsulfure d'après l'équation

$$C^6H^5.S.CH^2.CO.CH^3 + KOH = C^6H^5SK + CH^2(OH).CO.CH^3,$$

mais l'acétylcarbinol est transformé en une masse poisseuse. La potasse agit différemment sur la phénylsulfone d'acétonyle en donnant $C^6H^5.SO^2.CH^3 + CH^3CO^2K$.

Le brome donne avec le phénylsulfure en solution sulfocarbonique le produit de substitution C^9H^9BrSO, qui est une huile incristallisable, se décomposant par la distillation dans le vide.

p.-Crésylsulfure d'acétonyle. — Il a été obtenu par l'action de la monochloracétone sur le p.-thiocrésylol. C'est un liquide distillant à 150-151° sous une pression de 15 millimètres, de 1,0986 de densité à 11°,5. Son dérivé phénylhydrazinique cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 61-67°. ED. W.

Sur les éthers sulfureux de la série aromatique ; H. GEORGESCU (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 416). — L'auteur a étudié, sur les conseils de M. Liebermann, l'action du sulfochlorure de phényle sur les phénols.

On agite à froid la solution étendue, légèrement alcaline, du phénol avec un peu de sulfochlorure jusqu'à ce que ce dernier disparaisse ; puis on ajoute de nouveau du sulfochlorure et de l'alcali jusqu'à ce que la réaction soit terminée, c'est-à-dire jusqu'à ce que la quantité d'éther sulfureux précipité n'augmente plus. Le précipité, mis en digestion avec de l'alcali pour le débar-

rasser complètement du sulfochlorure non attaqué, est ensuite cristallisé dans l'alcool. L'auteur a préparé les composés suivants :

Éther sulfureux diphénylique $C^6H^5.SO^2.OC^6H^5$. — Cristaux incolores, fusibles à 35-36°.

Éther sulfureux phényl-β-naphtylique $C^6H^5.SO^2.OC^{10}H^7$. — Cristaux incolores, fusibles à 105-107°.

Éther sulfureux phénylcymylique $C^6H^5SO^2.OC^6H^3(CH^3).C^3H^7$. — Aiguilles fusibles vers 55-56°.

Éther sulfureux phénylrésorcinique $C^6H^4<\begin{matrix}OSO^2C^6H^5\\OSO^2C^6H^5\end{matrix}$. — Aiguilles fusibles à 69-70°.

Éther sulfureux phénylhydroquinonique $C^6H^4<\begin{matrix}O.SO^2.C^6H^5\\O.SO^2.C^6H^5\end{matrix}$. — Cristaux jaunâtres, fusibles, à 120-121.

Éther sulfureux phénylpyrogallique $C^6H^3\begin{matrix}O.SO^2C^6H^5\\O.SO^2C^6H^5\\O.SO^2C^6H^5\end{matrix}$. — Cristaux incolores; fusibles à 140-142°.

Éther sulfureux phénylphloroglucinique $C^6H^3\begin{matrix}O.SO^2C^6H^5\\O.SO^2C^6H^5\\O.SO^2C^6H^5\end{matrix}$. — Cristaux incolores, fusibles à 115-117°.

Tous ces éthers sont solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone ; ils sont difficilement solubles dans l'éther. F. R.

Remarque au sujet de la communication de Georgescu sur les éthers sulfureux de la série aromatique ; R. OTTO (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 643). — L'auteur réclame la priorité sur ce sujet en signalant le travail qu'il a publié en 1886 (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 1832) sur les éthers phényliques des acides benzène- et paratoluène-sulfonés. F. R.

Action du trichlorure de phosphore sur les amines aromatiques tertiaires ; A. MICHAELIS et **A. SCHENK** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **260**, p. 1 à 39). — Le résidu PCl^2 ou *chlorophosphine* peut être introduit, par l'intervention de Al^2Cl^6, dans les amines aromatiques tertiaires, comme dans les carbures aromatiques. Les combinaisons produites, telles que $PCl^2C^6H^4Az(CH^3)^2$, sont susceptibles de réactions nombreuses, le groupe PCl^2 y étant faiblement retenu. Traités par HCl gazeux, ils régénèrent PCl^3 et l'amine. Le chlore peut y être remplacé par l'oxhydrile, le méthyle, etc.

Dérivés de la diméthylaniline. — *Chlorure de diméthylamidophosphényle* ou *diméthylaniline-chlorophosphine*

$$Cl^2PC^6H^4Az(CH^3)^2.$$

— On ajoute *peu à peu* 20 grammes Al^2Cl^6 à un mélange de 100 grammes PCl^3 avec 70 grammes de diméthylaniline, puis on porte à l'ébullition, au cohobateur. On épuise ensuite le produit épais brun par le pétrole léger, bouillant à 100°. La distillation de la solution pétrolique laisse une huile rougeâtre, qui cristallise peu à peu. C'est la chlorophosphine cherchée. On la purifie par dissolution dans l'éther. Il faut, durant toute l'opération, se mettre à l'abri de toute humidité. Le chlorure de diméthylamidophosphényle cristallise en tables jaune pâle, fusibles à 66°, et distillant à 250° sous une pression de 120 millimètres. Peu soluble dans l'éther et dans le pétrole, il se dissout aisément dans la benzine et dans PCl^3. La moindre trace d'humidité l'altère ; s'il est en solution, il se sépare des flocons blancs, sans doute du chlorhydrate $Cl^2PC^6H^4Az(CH^3)^2HCl$. Traité par l'eau, il donne une solution qui laisse par évaporation une huile incolore, formée des chlorhydrates d'acide diméthylamidophosphényleux et de diméthylaniline :

$$C^6H^4<^{Az(CH^3)^2}_{PCl^2} + 2H^2O = C^6H^4<^{Az(CH^3)^2}_{PO^2H^2} . HCl + HCl$$

$$C^6H^4Az(CH^3)^2PCl^2 + 3H^2O = C^6H^5Az(CH^3)^2HCl + HCl + H^3PO^3.$$

Pour confirmer la constitution de ce chlorure amidophosphénylique, les auteurs l'ont préparé par l'action de PCl^3 (2 mol.) sur la *p.-mercure-diméthylaniline* $Hg[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$ [voir *Bull.* (3), t. 1, p. 112].

Le chlorure diméthylamidophosphénylique, en solution éthérée ou benzinique, fixe le chlore et le brome. Le *tétrachlorure* $Cl^4P.C^6H^4Az(CH^3)^2$ se sépare sous forme d'une poudre jaunâtre déliquescente. Le *bromochlorure* $Br^2.Cl^2P.C^6H^4Az(CH^3)^2$ est une poudre rougeâtre, se liquéfiant au bain-marie en se modifiant. Traité par l'eau bouillante, il fournit de l'acide phosphorique, un acide phosphényleux ou phosphénylique et une diméthyle-dibromaniline.

Acide diméthylamidophosphényleux. — Cet acide, déjà signalé (*loc. cit.*), forme des sels avec les acides et avec les bases. Le *chlorhydrate* $H^2O^2P.C^6H^4Az(CH^3)^2.HCl$ est une masse cristalline déliquescente. Le *sel de sodium* $NaHO^2PC^6H^4Az(CH^3)^2 + 2H^2O$ cristallise dans l'alcool en tables volumineuses. Le *sel de cuivre* est un précipité vert clair, plus soluble à froid qu'à chaud. Le *sel de plomb* est une poudre très peu soluble.

Lorsqu'on chauffe à 130°, puis à 170°, dans une atmosphère de CO^2, 5 grammes d'acide diméthylamidophosphényleux avec 10 grammes d'aldéhyde benzoïque, on obtient une base huileuse, verdissant à l'air et ayant pour composition $C^6H^5CH[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$. C'est le leucodérivé d'un ou de deux isomères du *vert malachite*. Traité par PbO^2, il donne avec le chlorure de zinc un sel zincique double, vert, deux fois moins soluble que celui du vert malachite.

p.-Phénylène-diméthylamine-diméthylphosphine ou *p.-tétraméthylamidophénylphosphine* $(CH^3)^2P.C^6H^4Az(CH^3)^2$. — On l'obtient par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de diméthylamidophosphényle, tous deux en solution benzinique pour régulariser la réaction. Celle-ci terminée, on chasse la benzine par distillation dans un courant de CO^2, on traite le résidu par un excès de soude, on enlève la phosphine tertiaire par l'éther, on distille l'éther, puis on rectifie la phosphine, qui passe à 265°; ces opérations doivent se faire à l'abri de l'air. C'est un liquide incolore, se concrétant par le froid et fondant alors à + 10°. Exposée à l'air ou traitée par l'oxyde de mercure, elle se convertit en *oxyde* $(CH^3)^2PO.C^6H^4Az(CH^3)^2 + H^2O$ ou $(OH)^2(CH^3)^2PO.C^6H^4Az(CH^3)^2$, qui cristallise dans l'éther en fines aiguilles incolores fondant à 62°.

La phosphine tertiaire s'unit au soufre avec élévation de température, au sulfure de carbone et à l'iodure de méthyle; ces dernières réactions sont violentes et doivent être atténuées par dissolution dans le chloroforme ou dans l'éther.

Le *sulfure de tétraméthylamidophénylphosphine*

$$(CH^3)^2PS.C^6H^4Az(CH^3)^2$$

cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles fusibles à 155°. Le *dérivé sulfocarbonique* $(CH^3)^2P.C^6H^4Az(CH^3)^2.CS^2$ est une poudre rouge, peu soluble dans l'alcool, fusible à 162°. L'iodure de *pentaméthylamidophénylphosphonium* $I(CH^3)^3PC^6H^4Az(CH^3)^2$ cristallise dans l'alcool en grosses aiguilles, qui fondent à 264°. L'iodure quaternaire obtenu avec C^2H^5I est en aiguilles fusibles à 199°.

p.-Phénylène-diméthylamine-diéthylphosphine

$$(C^2H^5)^2PC^6H^4Az(CH^3)^2.$$

— Action de $(C^2H^5)^2Zn$ sur le chlorure de diméthylamidophosphényle. Liquide incolore distillant à 298°; concrété dans un mélange réfrigérant, il fond à 12°,5. Il s'oxyde plus lentement que son homologue inférieur. Son *oxyde* cristallise dans l'éther en aiguilles limpides et fond à 65°; il est déliquescent dans l'alcool et dans le chloroforme. Le *sulfure* fond à 148°. L'*iodure quaternaire*, obtenu par

fixation de CH^3I, est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool et le chloroforme ; il fond à 186°. Le produit d'addition de C^2H^5I fond à 186°.

p.-Phénylène-diméthylamine-diphénylphosphine ou *diméthylamidotriphénylphosphine* $(C^6H^5)^2P.C^6H^4Az(CH^3)^2$. — On fait agir le sodium sur un mélange de 1 molécule de chlorure de diméthylamidophosphényle et de 2 molécules de chlorobenzine [voir (3), t. 1, p. 113]. Il cristallise très bien dans l'alcool éthéré ou dans un mélange d'alcool et de benzine. Il fond à 152°. Son oxyde et son sulfure sont cristallisables (le premier fond à 183°,5, le second à 183°), ses produits d'addition avec les iodures alcooliques sont incristallisables. Traité par HCl concentré en tubes scellés, il se dédouble avec production de chlorure de méthyle, de benzine, de diméthylaniline, de diphénylphosphine et d'acide diphénylphosphinique.

L'*iodométhylate* $ICH^3(C^6H^5)^2P.C^6H^4Az(CH^3)^2$ est une huile qui fournit l'*hydrate* correspondant par l'action de l'oxyde d'argent sur sa solution alcoolique. Cet hydrate, très alcalin, est une masse cristalline, que l'eau bouillante (surtout additionnée de potasse), dédouble suivant l'équation :

$$OHCH^3.(C^6H^5)^2P.C^6H^4Az(CH^3)^2 = C^6H^6 + OCH^3C^6H^5P.C^6H^4Az(CH^3)^2.$$

L'*oxyde de diméthylamidodiphénylméthyle-phosphine* ainsi produit s'obtient en cristaux compacts par dissolution dans la benzine et addition de ligroïne ; il fond à 146°.

L'*hexaméthylamidotriphénylphosphine* $[C^6H^4Az(CH^3)^2]^3P$, décrite autrefois par M. Haniman, se forme comme produit accessoire de la préparation du chlorure de diméthylamidophosphényle. Elle cristallise en fines aiguilles bleuissant à l'air et fusibles à 273°.

Dérivés de la diéthylaniline. — *Chlorure de diéthylamidophénylphosphine* $Cl^2PC^6H^4Az(C^2H^5)^2$. — C'est une huile épaisse, rougeâtre. Ses dérivés n'ont pas été obtenus cristallisés, sans doute en raison de leur grande solubilité.

Dérivés de la méthylbenzylaniline. — *Chlorure*

$$Cl^2PC^6H^4Az(CH^3)(C^7H^7).$$

— Huile rougeâtre, fournissant des dérivés cristallisables. L'*acide phosphineux* $H^2O^2P.C^6H^4AzCH^3.C^7H^7$ cristallise dans l'eau additionnée d'alcool, en fines aiguilles, fusibles à 96°. Le *sel monosodique* cristallise avec $2H^2O$ en lamelles ou en aiguilles fusibles à 233°.

Dérivés de l'éthylbenzylaniline. — Le *chlorure*

$$Cl^2P.C^6H^4.AzC^2H^5.C^7H^7$$

est huileux.

Dérivés de la méthyldiphénylamine. — Le *chlorure*

$$Cl^2P.C^6H^4AzCH^3.C^6H^5$$

est une huile qui se décompose vers 300°. L'acide phosphinique correspondant cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 150°,5; son sel de sodium, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, est en lamelles qui contiennent $2H^2O$ et fondent à 265°.

L'action de PCl^3 sur la diphénylamine fournit un produit dont les auteurs poursuivent l'étude. ED. W.

Action du pentachlorure de phosphore sur les composés oxyazoïques; R. PAGANINI (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 365). — Dans le but de déterminer si le composé obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'oxyazobenzine (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3550) doit être considéré comme une combinaison oxyazoïque, l'auteur a étudié cette réaction sur les homologues de l'oxyazobenzine, les trois toluène-azophénols isomères.

Pentachlorure de phosphore et p.-toluène-azophénol. — Il se forme dans la réaction deux substances, un composé chloré, la *p.-toluène-azochlorobenzine* $<^{CH^3}_{Az=Az.C^6H^4Cl}$, aiguilles d'un jaune orangé, fusibles à 149-150°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, insolubles dans les alcalis, et enfin le *phosphate de p.-toluène-azophényle* $PO(OC^6H^4AzAzC^6H^4CH^3)^3$, en longues aiguilles brillantes, fusibles à 140°, presque insolubles dans l'alcool. La potasse alcoolique saponifie ce dernier dérivé en p.-toluène-azophénol et phosphate de potassium.

O.-toluène-azophénol. — Ce composé, qui n'a pas été décrit jusqu'ici, est assez difficile à isoler ; l'auteur l'a précipité de sa solution bien refroidie en feuillets brillants, jaune d'or, en y faisant passer un courant lent d'acide carbonique. Il se forme en même temps, dans la réaction du chlorure de diazotoluène sur le phénol, le *phénoldisazo-o.-toluène* $OH.C^6H^3<^{Az=AzC^6H^4.CH^3}_{Az=AzC^6H^4CH^3}$, fusible à 116-117°.

L'*o.-toluènazophénol* $C^6H^4<^{CH^3}_{Az=Az.C^6H^4OH}$ fond à 101° et cristallise dans la benzine en aiguilles épaisses, jaune orangé. Il est très facilement soluble dans la benzine, l'éther et le chloroforme.

La réaction avec le pentachlorure de phosphore se passe de la même manière que pour le dérivé para. L'*o.-toluène-azochlorobenzine* cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à

143-144°, et le *phosphate d'o.-toluènazophényle* en longues aiguilles rouge orangé, fusibles à 116° ; ce dernier est saponifié par la potasse alcoolique.

Le *m.-toluène-azophénol*, dont la préparation est très facile, cristallise dans l'alcool et fond à 141°.

La réaction avec le pentachlorure de phosphore n'est pas aussi nette qu'avec les deux isomères précédents. Cependant l'auteur a pu isoler en petite quantité une substance cristallisant dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 65°, qui est très probablement la m.-toluènazochlorobenzine. F. R.

Sur la stabilité des combinaisons diazoïques en solution aqueuse ; R. HIRSCH (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 324). — Des recherches antérieures sur une nouvelle synthèse au moyen des combinaisons diazoïques (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3705) ont conduit l'auteur à s'occuper de la stabilité relative des composés appartenant à cette série. Il a remarqué que les solutions de diazo-orthotoluène dans le phénol se décomposent beaucoup plus facilement et tumultueusement que les combinaisons préparées de la même manière et de même concentration du diazoparatoluène.

En comparant la stabilité des dérivés diazoïques de l'aniline, de l'o.- et de la p.-toluidine, de la m.-xylidine et de l'acide sulfanilique, il a trouvé que la présence du groupe méthyle en position para de la diazobenzine donne à la combinaison diazoïque une remarquable stabilité, tandis que la présence du groupe méthyle en position ortho agit en sens inverse. La m.-xylidine diazotée se place comme stabilité entre l'o-. et la p.-toluidine, tandis que la p.-xylidine diazotée est encore beaucoup moins stable que le diazo-orthotoluène.

Ceci explique pourquoi l'on obtient avec le diazo-p.-toluène un bien meilleur rendement en p.-crésol que ce n'est le cas, toutes choses égales d'ailleurs, pour l'o.-crésol.

D'autres essais ont encore montré à l'auteur que la meilleure manière de préserver une combinaison diazoïque de la décomposition consiste à la maintenir bien froide ; l'addition d'un acide a aussi une influence préservatrice, tandis que celle d'un alcali ou d'un acétate est pour ainsi dire insignifiante. F. R.

Sur la décomposition sèche des combinaisons diazo-amidées ; Fr. HEUSLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **200**, p. 227-250). — La nature explosive de la décomposition de ces combinaisons sous l'influence de la chaleur n'a pas permis jusqu'à

présent de constater la nature des produits formés. L'auteur est parvenu à obtenir une décomposition régulière et sans danger en diluant le composé dans de la paraffine fondue. Si l'on verse sur le diazo-amidobenzène, ou ses homologues, 8 à 10 fois son poids de paraffine fondue, elle s'y dissout ; puis, si l'on élève davantage la température, elle se décompose tranquillement avec dégagement d'azote.

Diazo-amidobenzène. — Chauffé seul en tubes capillaires, il fond à 98-99°. L'auteur a cherché à le distiller dans le vide ; à 105-110° (température du bain), il se produisit un lent dégagement de gaz ; ayant porté peu à peu la température à 135°, il passa une huile dans le récipient ; mais, un instant après, il se produisit une violente explosion. La décomposition paraît donc s'effectuer en deux phases : la première, tranquille ; la seconde, explosive. L'expérience se fait avec moins de danger en mélangeant le composé diazo-amidé avec du sable, et encore mieux en le dissolvant dans de la paraffine fondue (8 à 10 p.). La décomposition s'effectue alors vers 150° ; il se produit un dégagement régulier d'azote, et il distille de la benzine et un peu d'aniline. Pour retirer les bases de la paraffine, on dissout celle-ci dans l'éther et on agite la solution éthérée avec de l'acide chlorhydrique dilué. La solution chlorhydrique a fourni ensuite de l'aniline et deux bases

$$C^{12}H^{11}Az\ ;$$

mais ni l'une ni l'autre de ces bases ne sont la diphénylamine, mais de l'*amidodiphényle* o. et *p.* résultant d'une transposition moléculaire. Le p.-amidodiphényle, fusible à 53°, a été séparé à l'état de sulfate peu soluble ; l'o.-amidodiphényle, fusible à 49°, a été isolé par distillation avec la vapeur d'eau. Ces bases ont été caracté risées par divers sels et dérivés.

A côté de ces bases se rencontre le diphényle, qui paraît être le produit d'une réaction secondaire

$$2C^6H^5Az = Az-AzHC^6H^5 = 2Az^2 + (C^6H^5)^2 + Az^2H^2(C^6H^5)^2,$$

mais on n'a pas observé la formation d'une hydrazine. Enfin la benzine et l'aniline produite résultent d'une réduction complexe

$$C^6H^5Az = Az.AzHC^6H^5 + H^2 = Az^2 + C^6H^6 + AzH^2C^6H^5.$$

Benzyle-diazo-amidobenzène. — Ce composé, décrit par MM. Friswell et Green (*Bull.*, t. **50**, p. 181), fournit par sa décomposition de la benzine et de la benzaniline, ainsi que de la benzylidènaniline qui, sous l'influence des acides, se dédouble en aniline et

aldéhyde benzoïque. La benzylidènaniline résulte de l'équation

$$C^6H^5Az=Az-Az(C^6H^5)(CH^2C^6H^5) = Az^2 + C^6H^6 + C^6H^5Az=CHC^5H^5.$$

Quant à la benzaniline et à une partie de la benzine, elles sont dues à une hydrogénation secondaire.

Phényldiazopipéridide $C^6H^5.Az^2.AzC^5H^{10}$. — Elle distille en grande partie sans décomposition. Pour observer celle-ci, qui commence à 225° et qui n'offre aucun danger, on a chauffé la pipéridide sur la toile métallique dans un ballon muni d'un déflegmateur terminé par un réfrigérant descendant. La température fut portée finalement à 250°. Les produits de la réaction sont de l'azote, des produits distillés et un résidu épais et coloré. Les produits distillés renferment beaucoup de benzine (52 0/0 de la quantité théorique), du diphényle (10 0/0 de la quantité possible), de la pipéridine, un peu d'aniline, enfin une base passant entre 260 et 290° et ayant pour composition C^5H^9Az ou $C^{10}H^{18}Az^2$. L'auteur nomme cette base *isopipéridéine*, pour la distinguer de son isomère, la pipéridéine, décrite récemment par MM. Lellmann et Schwaderer [*Bull.*, t. **50**, p. 711, et (3), t. **3**, p. 302, 306].

L'*isopipéridéine* est un liquide poisseux, doué d'une odeur narcotique, soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'éther, qui l'enlève à sa solution aqueuse. Ses sels et chlorures doubles sont extrêmement hygroscopiques et n'ont pu être analysés. Elle fixe énergiquement l'iodure de méthyle, en donnant un produit déliquescent ; les dérivés acétylé et benzoïque sont oléagineux. Sa solution alcoolique donne avec CS^2 un précipité jaune renfermant $(C^{10}H^{18}Az^2)^2CS^2$ (le dérivé corr. de la pipéridéine renferme $C^{10}H^{18}Az^2CS^2$).

L'isopipéridine doit renfermer au moins un groupe AzH^2 ; elle donne les réactions des isonitriles et est décomposée à froid par AzO^2Na avec dégagement d'azote. Elle réduit le nitrate d'argent et la liqueur de Fehling. Il est probable que la base obtenue jusqu'à présent est un mélange.

Phényldiazodiméthylamide $C^6H^5.Az^2.Az(CH^3)^2$. — Cette base distille sans décomposition dans le vide à 113-114° (pression de 12 millim.) et à 240° sous la pression ordinaire. D = 1,032. Projetée sur du sable chauffé à 250°, elle donne, comme produits de décomposition, de la benzine, du diphényle, de la diméthylamine et une base liquide. ED. W.

Sur les dérivés chlorés de l'aldéhyde benzylique : H. ERDMANN et **E. SCHWECHTEN** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **200**, p. 53 à 78). — La synthèse de dérivés naphtaliques à

l'aide des benzaldéhydes chlorées, par MM. Erdmann et Kirchhoff [*Bull.* (3), t. 1, p. 838], a amené les auteurs à reprendre l'étude de ces dérivés sur lesquels règne encore beaucoup de confusion. Les dérivés chlorés et bichlorés ont été obtenus à l'état cristallisé; les oximes de ces dérivés sont des composés bien caractérisés permettant la purification des dérivés chlorés eux-mêmes.

Aldéhydes benzyliques monochlorées. — L'*o.-chlorobenzaldéhyde* a été préparée par le procédé de MM. Erdmann et Kirchhoff (*loc. cit*); elle distille à 213-214° et se concrète par le froid en aiguilles blanches qui fondent de — 4°,5 à — 3°. Traitée par l'hydroxylamine, elle fournit l'*o.-benzaldoxime* qui cristallise dans l'alcool en prismes clinorhombiques (ou anorthiques?) fusibles à 75-76°, et dont le chlorhydrate se sépare en cristaux lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans sa solution éthérée.

L'*acétal* de l'o.-chlorobenzaldéhyde, obtenu par l'action de l'anhydride acétique bouillant et de l'acétate de sodium, est peu soluble dans le chloroforme et dans l'alcool, d'où il se sépare en fines aiguilles fusibles à 205-206°.

La *m.-chlorobenzaldéhyde*, qui n'a été signalée jusqu'à présent que dans des brevets relatifs à l'indigo synthétique, a été préparée en réduisant l'aldéhyde métanitrée (50 p.) par le chlorure stanneux (225 p.) dissous dans HCl concentré (300 p.); il faut refroidir par de l'eau glacée; la réduction terminée, on traite le produit par la soude (23 p. dissoutes dans 90 p. d'eau), puis on verse le composé diazoïque obtenu $C^6H^4(CHO)Az^2Cl$ dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. En distillant ensuite dans un courant de vapeur d'eau, la m.-chloraldéhyde passe à l'état d'une huile, qu'on purifie par cristallisation. Elle se prend vers + 5 à 10° en prismes limpides et volumineux fondant à 17-18°; elle bout à 213-214°. Son *oxime* α cristallise dans l'alcool en longs prismes pointés fusibles à 70-71°. Traitée en solution éthérée par le gaz chlorhydrique, cette oxime ne l'absorbe qu'après s'être transformée en *oxime* β, dont le chlorhydrate se sépare en petits cristaux fusibles à 130-140°. La *m.-chloro-β-benzaldoxime*, qui est mise en liberté de ce chlorhydrate par la soude, cristallise dans l'alcool aqueux en longs prismes qui, chauffés rapidement, fondent à 115-116°; mais cette fusion détermine la transformation partielle de la β-oxime en α-oxime fusible à 70°.

La chloruration de l'aldéhyde benzylique en présence du chlorure de zinc donne, d'après M. H. Müller (brev. allem. du 12 juin 1889), l'aldéhyde m.-chlorée; mais le produit ainsi obtenu est un mélange du dérivé *méta* avec le dérivé *para*.

P.-chlorobenzaldéhyde. — Préparée d'après le procédé Erdmann et Kirchhoff, elle bout à 213-214° et fond à 47°,5. Elle donne, comme l'aldéhyde m.-chlorée, deux oximes α et β présentant entre elles les mêmes relations. L'*oxime* α fond à 106-107°; elle est transformée par HCl en chlorhydrate β. L'*oxime* β fond à 140° en régénérant l'oxime α.

Acide p.-chlorophénylisocrotonique $C^6H^4Cl.CH=CH.CH^2CO^2H$. — L'aldéhyde p.-chlorobenzylique donne avec l'anhydride succinique et l'acétate de sodium l'acide p.-chlorophénylparaconique, fusible à 119-120° [*Bull.* (3), t. 1, p. 838], qui donne par distillation l'α-chloro-β-naphtol. Mais si l'on chauffe l'acide chlorophénylparaconique au bain d'huile aussi longtemps qu'il se dégage CO^2, on n'obtient que peu de chloronaphtol, si l'on n'a pas chauffé trop fort, mais de l'*acide chlorophénylisocrotonique*, qui se dédouble au delà de son point de fusion en eau et chloronaphtol. L'acide p.-chlorophénylisocrotonique cristallise en petites aiguilles fusibles à 108-109°; son sel de sodium, peu soluble, cristallise en beaux prismes avec $2H^2O$.

Aldéhydes benzyliques dichlorées. — Pour les préparer, on est parti des dichlorotoluènes qu'on a convertis, par l'action du chlore à l'ébullition, en chlorures de dichlorobenzylidène $C^6H^3Cl^2.CHCl^2$, qui ont ensuite été transformés en aldéhydes $C^6H^3Cl^2.CHO$ par l'action de l'acide sulfurique (mélange de SO^4H^2 et d'acide fumant à 10 0/0 SO^3); le dégagement de HCl commence déjà à froid pour le dérivé 1.3.4 ($CHCl^2$=1) et est terminé à 30-40°; pour le dérivé 1.2.3, il faut une température de 40 à 50°. L'action terminée, on verse la solution acide sur de la glace et on lave avec une solution de CO^3Na^2 l'aldéhyde dichlorée qui se sépare.

Aldéhyde dichlorobenzylique 2.4. — Le produit brut distille à 231-245°; la dichloraldéhyde pure fond à 70-71° et cristallise en prismes. Son *oxime* cristallise en aiguilles feutrées fusibles à 136-137° et donne un chlorhydrate fusible à 133°,5. Le *dérivé acétique* est en lamelles et fond à 221-222°.

Aldéhyde dichlorobenzylique 2.5. — Elle est soluble dans la plupart des dissolvants organiques et cristallise dans l'alcool en faisceaux d'aiguilles. Elle fond à 57-58°, comme l'a indiqué M. Gnehm. Sa constitution a été établie par sa transformation en acide dichlorobenzoïque fusible à 152-153°, puis en p.-dichlorobenzène fusible à 53-54°. La dibenzaldoxime dichlorée 2.5 cristallise en aiguilles et fond à 124-125°.

Aldéhyde dichlorobenzylique 3.4. — Elle bout à 247-248° et fond à 43-44° (non à 60°, comme l'a indiqué M. Beilstein). Son

oxime α cristallise dans l'eau bouillante en prismes microscopiques qui fondent à 114-115°. Elle est convertie en solution éthérée, par le gaz HCl, en un chlorhydrate fusible à 150°, d'où la soude sépare l'*oxime* β fusible à 120° avec conversion en *oxime* α. La constitution de cette dichloraldéhyde est démontrée par sa conversion en o.-dichlorobenzène.

Acides dichlorophénylparaconiques $C^{10}H^8Cl^2O^4$. — On les a préparés en chauffant à 130-140° (d'abord à 150°) un mélange équimoléculaire d'aldéhyde benzylique bichlorée, d'anhydride succinique et d'acétate de potassium, en agitant avec soin. Après lavage du produit à l'eau bouillante, on l'épuise par la soude étendue et on précipite la solution alcaline par HCl. Pour purifier l'acide obtenu, on l'épuise par CS^2, qui dissout l'acide dichlorophénylisocrotonique et l'acide dichlorobenzoïque qui accompagnent le dérivé paraconique.

Acide dichlorophénylparaconique 2.4. — Lamelles incolores, fusibles à 164°,5, 165°,5, solubles dans 140 parties d'eau chaude. L'*acide* 2.5 cristallise dans l'eau bouillante avec 1 molécule H^2O en lamelles soyeuses, fusibles à 197-198° et commençant à perdre CO^2 à 212°. L'*acide* 3.4 cristallise en aiguilles qui fondent à 136-137° ; il perd CO^2 vers 170°.

Acides dichlorophénylisocrotoniques

$$C^6H^3Cl^2.CH : CH.CH^2.CO^2H.$$

— Ils constituent la première phase de la décomposition des dérivés paraconiques sous l'influence de la chaleur (perte de CO^2) ; la deuxième phase (perte de H^2O) la suit de si près qu'il est difficile de s'arrêter sur la première.

L'*acide dichlorophénylisocrotonique* 2.4 cristallise dans CS^2 en prismes incolores fusibles à 120-121°. Il se transforme plus haut en β-naphtol dichloré 2.4 fusible à 132°. L'*acide* 2.5 fond à 148-149° ; le dichloronaphtol correspondant fond à 114-115°. L'*acide* 3.4 est en petites aiguilles fusibles à 63-64°. Il est difficile à obtenir et donne par la distillation un mélange des dichloronaphtols β 1.2 et 2.4. ED. W.

Sur la réaction d'Étard ; W. de MILLER et **G. ROHDE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1070). — Voici les conclusions de ce mémoire :

Les méthylbenzènes seuls, soumis à la réaction d'Etard, donnent les aldéhydes correspondantes.

Les hydrocarbures benzéniques à chaîne latérale plus longue

donnent généralement des acétones. Cependant on observe parfois la formation de l'aldéhyde correspondante.

Le propylbenzène, soumis à l'action du chlorure de chromyle, donne un précipité brun foncé, que l'eau décompose et transforme en aldéhyde benzoïque et *stilbène*. Cet hydrocarbure, comme les auteurs s'en sont assurés, provient de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la *benzylméthylcétone* formée primitivement ; on a en effet

$$C^6H^5CH^2COCH^3 + C^6H^5CHO = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH(OH) \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH \\ \| \\ C^6H^5\text{-}CH \end{matrix} + CH^3COOH$$

Dans l'action du chlorure de chromyle sur le cymène, on obtient deux corps : l'un d'eux, insoluble dans une solution de bisulfite, semble être la *paracrésyléthylcétone ;* le second, qui se combine au bisulfite, présente la composition de l'aldéhyde paraméthylhydrocinnamique soumis à une oxydation ménagée, il donne un acide fusible à 40-41°.

Or, l'acide paraméthylhydrocinnamique bien pur fond à 116°, le corps obtenu n'est donc pas l'aldéhyde de cet acide. Les auteurs pensent que le groupe propyle normal du cymène s'est transformé en isopropyle et que l'aldéhyde obtenue serait $C^6H^4 \begin{matrix} HC < \begin{matrix} CHO \\ CH^3 \end{matrix} \\ CH^3 \end{matrix}$; l'acide correspondant, fusible à 40-41°, serait l'acide *p.-méthylhydratropique* encore inconnu.

Enfin, dans l'action du chlorure de chromyle sur l'éthylbenzène, on obtient à la fois de l'aldéhyde phényléthylique et de l'acétophénone. CH. C.

Aldéhydes de la série hydrocinnamique ; W. de MILLER et **G. ROHDE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1079). — L'*aldéhyde α-méthylhydrocinnamique* $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}H\text{-}CHO$ s'obtient en distillant l'α-méthylhydrocinnamate de calcium avec un grand excès de formiate du même métal. Le produit de la réaction est traité par le bisulfite. On obtient ainsi de petits cristaux brillants et soyeux que l'on décompose par le carbonate de sodium.

L'aldéhyde forme une huile limpide dont l'odeur rappelle celle de la fleur de sureau ; elle bout à 226-227°, réduit les solutions ammoniacales de nitrate d'argent en donnant un beau miroir, et s'oxyde lentement à l'air en se transformant en acide méthylhydrocinnamique.

L'aldéhyde métachlorhydrocinnamique $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO\\Cl\end{matrix}$ s'obtient en suivant la même méthode, mais on part du métachlorhydrocinnamate de calcium. Elle bout à 240°.

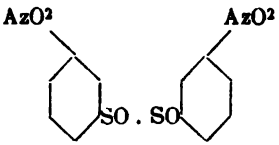
Enfin, l'*aldéhyde paraméthylhydrocinnamique.*

$$C^6H^4<\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO\\CH^3\end{matrix}$$

forme une huile dont les propriétés sont analogues à celles des deux composés précédents. CH. C.

Sur la m.-dinitrodiphényle-disulfine; A. EKBOM (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 335). — L'auteur a remarqué que lorsqu'on traite le chlorure de l'acide m.-nitrobenzinesulfinique, en solution dans l'acide acétique cristallisable, par l'acide iodhydrique préparé avec le phosphore, il se sépare de l'iode. En chauffant le mélange au bain-marie quelques heures, il se forme une huile qui se concrète en une masse cristalline lorsqu'on y ajoute de l'alcool. La substance qui prend ainsi naissance cristallise en prismes ou en aiguilles fusibles à 124°. Elle donne par réduction du *disulfure de m.-dinitrodiphényle*, aiguilles ou feuillets rhombiques fusibles à 81°.

Le composé fusible à 124° est par conséquent la *disulfine du m.-dinitrodiphényle*,



Elle prend naissance par l'action de la quantité calculée d'acide iodhydrique sur le chlorure de l'acide m.-nitrobenzinesulfonique et elle est réduite par l'acide iodhydrique en disulfure de m.-dinitrodiphényle.

L'auteur se réserve l'étude de cette nouvelle classe de combinaisons organiques. F. R.

Sur les acides sulfamiques de la série aromatique (II); **W. TRAUBE.** (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 360. — L'auteur a montré dans une communication antérieure [*Bull.* (3), t. **5**, p. 331], que lorsqu'on fait agir modérément l'acide chlorosulfonique ou l'acide sulfurique fumant sur l'aniline et ses homologues, il se forme, non pas de l'acide sulfanilique ou ses homologues, mais bien des acides sulfamiques.

Les sels de ces acides s'obtiennent d'une manière générale en

laissant couler goutte à goutte l'acide chlorosulfonique (1 mol.) dans l'amine (2 mol.) étendue avec plusieurs fois son volume de chloroforme et refroidissant bien ; on étend ensuite le produit de la réaction avec la quantité calculée d'ammoniaque diluée, jusqu'à ce que le précipité qui prend naissance se dissolve complètement dans la couche aqueuse. L'amine non transformée reste en solution dans le chloroforme, tandis que la solution aqueuse renferme, outre le sulfamate d'ammonium du chlorhydrate et du sulfate.

L'auteur décrit les dérivés suivants de cette classe de composés :

Dibromophénylsulfamate de baryum $(C^6H^3Br^2AzHSO^3)^2Ba$. — On l'obtient en ajoutant de l'eau de brome à une solution de phénylsulfamate de baryum jusqu'à coloration jaune persistante. Cristaux presque insolubles dans l'eau froide, plus facilement solubles dans l'eau chaude, que les acides décomposent à l'ébullition en dibromaniline et acide sulfurique.

Méthylphénylsulfamate d'ammonium $C^6H^5AzCH^3SO^3AzH^4$. — Il se forme par l'action de l'acide chlorosulfonique sur la monométhylaniline et se colore facilement à l'air en violet.

Le *β-naphtylsulfamate d'ammonium*, préparé de la même manière, est facilement soluble dans l'eau et se présente sous forme d'une masse cristalline blanche, devenant rouge à l'air.

Acide diamylsulfamique $(C^5H^{11})^2AzSO^3H$. Il cristallise dans l'alcool et fond à 98° ; il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante ; on peut le faire bouillir avec de l'eau ou des acides étendus sans le décomposer : il se distingue donc complètement sous le rapport de la stabilité des acides sulfamiques de la série aromatique. F. R.

Nouvelles recherches sur les modes de formation des sulfonacétones; R. OTTO et **A. RÖSSING** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 752). — Les sulfonacétones s'obtiennent aisément en faisant réagir les sulfinates alcalins sur la monochloracétone. Ainsi la *monophénylsulfonacétone* s'obtiendra dans la réaction

$$CH^2Cl.CO.CH^3 + C^6H^5SO^2Na = NaCl + C^6H^5SO^2CH^2COCH^3.$$

On ne peut préparer cette sulfonacétone ni par l'action du chlorure d'acétyle sur la méthylphénylsulfone ou de l'acétone sur le chlorure de l'acide benzine-sulfonique, ni par l'action de l'acétone sur l'acide benzine-sulfonique en présence d'anhydride phosphorique.

On ne peut encore l'obtenir en traitant le dérivé sodé de l'éther

phénylsulfonacétique par le chlorure d'acétyle et saponifiant l'éther formé.

Mais on peut la préparer en traitant la monochloracétone par le phénylmercaptide de sodium et oxydant le sulfure formé; on a les réactions :

$$CH^3COCH^2Cl + C^6H^5SNa = NaCl + \begin{matrix} CH^3COCH^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!S,$$

$$CH^3COCH^2SC^6H^5 + O^2 = CH^3COCH^2SO^2C^6H^5.$$

Enfin les auteurs ont essayé d'obtenir la diphénylsulfonacétone symétrique en traitant la dichlorhydrine symétrique par le phénylmercaptide de sodium et oxydant le composé formé

$$C^6H^5.S.CH^2CHOHCH^2.SC^6H^5,$$

ils ont ainsi obtenu par oxydation un alcool diphénylsulfonisopropylique $C^6H^5SO^2CH^2CHOHCH^2SO^2C^6H^5$ qui, traité par le chlorure de benzoyle, donne un éther fusible à 149-150°; mais qui ne peut se transformer en acétone. Les oxydants le décomposent en acide acétique et acide benzine-sulfonique. CH. C.

Réponse au mémoire de A. Michael intitulé « remarque sur le travail de MM. Otto et Rössing concernant le remplacement du sodium par un radical alcoolique dans l'éther phénylsulfonacétique; R. OTTO et **A. RÖSSING** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1647). — Les auteurs répondent au mémoire de A. Michael (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 669) et maintiennent toutes les conclusions auxquelles ils avaient été conduits précédemment (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1347).

Ces conclusions se résument ainsi :

Lorsque l'on traite par l'iodure d'éthyle le dérivé sodé de l'éther phénylsulfonacétique, on n'obtient *jamais* d'éther phénylsulfonebutyrique, comme semblerait l'indiquer l'équation

$$C^6H^5SO^2CHNaCOOC^2H^5 + C^2H^5I = NaI + C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}\underset{\underset{C^2H^5}{|}}{CH}\text{-}COOC^2H^5$$

il se forme uniquement une faible quantité de méthylphénylsulfone. CH. C.

Sur la décomposition des sulfones; E. STUFFER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1408). — Les travaux de Baumann et de ses élèves ont montré qu'il était impossible de généraliser les résultats de l'action des alcalis sur les sulfones; certains de ces corps

sont attaqués presque immédiatement, d'autres ne le sont pas, même si l'on opère à la température du bain-marie.

Il en est de même des disulfones ; on peut cependant dire qu'en général les alcalis sont sans action sur les corps de formule $CH^2(SO^2R)^2$ ou $CHR'(SO^2R)^2$: la triméthylènediphénylsulfone n'est pas attaquée, tandis que son isomère la *propylènediphénylsulfone* $CH^3CH(SO^2C^6H^5)CH^2SO^2C^6H^5$ se décompose très rapidement en donnant de l'acide benzènesulfinique.

Parmi les trisulfones, le *phénylsulfonediéthylsulfonométhane* $C\begin{cases}H\\SO^2C^6H^5\\(SO^2C^2H^5)^2\end{cases}$ se fait remarquer par sa stabilité en présence des alcalis.

Le *triphénylsulfonepropane* $C^3H^5(SO^2C^6H^5)^3$, que l'on obtient en faisant réagir le benzènesulfinate de sodium sur le tribromure d'allyle, se décompose au contraire avec la plus grande facilité en présence d'une lessive tiède de potasse et donne du benzène-sulfinate de potassium.

Cette trisulfone cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 226°, presque insolubles dans l'eau et l'alcool froid, plus solubles dans la benzine, le chloroforme et l'alcool bouillant.

En oxydant par le permanganate le produit de l'action du phénylmercaptide de sodium sur le tribromure d'allyle, on ne peut obtenir la trisulfone précédente : on obtient une disulfone bromée de formule $C^3H^5Br(SO^2C^6H^5)^2$ qui cristallise en belles aiguilles fusibles à 160°. Les alcalis la décomposent totalement et avec la plus grande facilité. CH. C.

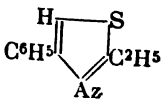
Recherches synthétiques dans la série du thiazol; **K. HUBACHER** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 228 à 253). — Ce mémoire comprend l'étude de quelques nouveaux dérivés substitués du thiazol, entre autres des dérivés β-substitués dont aucun terme n'était encore connu; puis la généralisation des synthèses effectuées dans cette série, en étendant aux substances du type $\begin{matrix}HS\\HAz\end{matrix}\!\!>\!\!C\text{-}R$ les réactions des thiamines avec les acétones α-halogénées.

THIAZOLS ALCOYLÉS ET PHÉNYLÉS (1) : *α-méthyle-μ-éthylthiazol.*

(1) Voir pour la nomenclature de ces composés et leur description [*Bull.* (3), t. **2**, p. 624 et suiv., et t. **3**, p. 315 et 433].

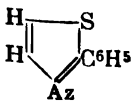
— La *thiopropionamide* C^3H^7SAz, qui a servi à la préparer, a été obtenue en traitant la propionamide par P^2S^5. Elle cristallise dans la benzine en lamelles jaunâtres, fusibles à 42-43°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle réagit énergiquement sur la chloracétone en présence de l'alcool. Le méthyléthylthiazol produit est dissous dans HCl, et la base est remise en liberté par la soude et isolée par l'éther. Après évaporation de l'éther, il constitue un liquide incolore, à odeur pyridique, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide. Il bout à 160°,6-161°, sous une pression de 728mm,5. Le *chloroplatinate* $C^{12}H^{20}Az^2S^2PtCl^6$ est en petits cristaux orangés.

α-*Phényle*-μ-*éthylthiazol*



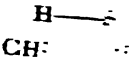
— Il a été obtenu par l'action de la bromacétophénone sur la thiopropionamide. C'est un liquide qui n'a pu être solidifié et qui bout à 296°,2 (pression de 729mm). Le chloroplatinate est un précipité cristallin fusible à 128°. Le *bromhydrate* $C^{11}H^{11}AzS.HBr$ cristallise en aiguilles blanches, qui fondent à 68-71° : il est peu s[illegible]

μ-*Phénylthiazol*



— C'est le produit de l'action de l'éther dichloré sur [illegible] mide. Purifié par dissolution dans HCl, précipitation [illegible] et enlèvement par l'éther, enfin par distillation [illegible] un liquide incolore doué d'une odeur spécia[illegible] 269° (732mm) et non solidifiable (le dérivé [illegible] bout à 273°). Le *chlorhydrate* $C^9H^6AzS.H$[illegible] en tables fusibles à 61-62° ; le *chloropla*[illegible] cristallin et fusible à 173-175°.

α-*Méthyl*-μ-*phénylthiazol*



— Action de la chloracéton[illegible] à 278°,8-279°,3 (corr. pres[illegible]

α-μ-*Diphénylthiazo*[illegible] bromacétophénone sur [illegible]

[illegible] plus ayant le [illegible]ision [illegible]on-

sont attaqués presque immédiatement, d'autres ne le sont pas, même si l'on opère à la température du bain-marie.

Il en est de même des disulfones ; on peut cependant dire qu'en général les alcalis sont sans action sur les corps de formule $CH^2(SO^2R)^2$ ou $CHR'(SO^2R)^2$: la triméthylènediphénylsulfone n'est pas attaquée, tandis que son isomère la *propylènediphénylsulfone* $CH^3CH(SO^2C^6H^5)CH^2SO^2C^6H^5$ se décompose très rapidement en donnant de l'acide benzènesulfinique.

Parmi les trisulfones, le *phénylsulfonediéthylsulfonométhane* $C\begin{cases}H\\SO^2C^6H^5\\(SO^2C^2H^5)^2\end{cases}$ se fait remarquer par sa stabilité en présence des alcalis.

Le *triphénylsulfonepropane* $C^3H^5(SO^2C^6H^5)^3$, que l'on obtient en faisant réagir le benzènesulfinate de sodium sur le tribromure d'allyle, se décompose au contraire avec la plus grande facilité en présence d'une lessive tiède de potasse et donne du benzène-sulfinate de potassium.

Cette trisulfone cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 226°, presque insolubles dans l'eau et l'alcool froid, plus solubles dans la benzine, le chloroforme et l'alcool bouillant.

En oxydant par le permanganate le produit de l'action du phénylmercaptide de sodium sur le tribromure d'allyle, on ne peut obtenir la trisulfone précédente : on obtient une disulfone bromée de formule $C^3H^5Br(SO^2C^6H^5)^2$ qui cristallise en belles aiguilles fusibles à 160°. Les alcalis la décomposent totalement et avec la plus grande facilité. CH. C.

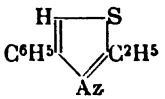
Recherches synthétiques dans la série du thiazol ; **K. HUBACHER** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 228 à 253). — Ce mémoire comprend l'étude de quelques nouveaux dérivés substitués du thiazol, entre autres des dérivés β-substitués dont aucun terme n'était encore connu ; puis la généralisation des synthèses effectuées dans cette série, en étendant aux substances du type $\begin{matrix}HS\\HAz\end{matrix}\!\!>\!\!C\text{-}R$ les réactions des thiamines avec les acétones α-halogénées.

THIAZOLS ALCOYLÉS ET PHÉNYLÉS (1) : *α-méthyle-μ-éthylthiazol.*

(1) Voir pour la nomenclature de ces composés et leur description [*Bull.* (3), t. **2**, p. 624 et suiv., et t. **3**, p. 315 et 433].

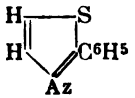
– La *thiopropionamide* C^3H^7SAz, qui a servi à la préparer, a été obtenue en traitant la propionamide par P^2S^5. Elle cristallise dans la benzine en lamelles jaunâtres, fusibles à 42-43°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle réagit énergiquement sur la chloracétone en présence de l'alcool. Le méthyléthylthiazol produit est dissous dans HCl, et la base est remise en liberté par la soude et salée par l'éther. Après évaporation de l'éther, il constitue un liquide incolore, à odeur pyridique, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide. Il bout à 160°,6-161°, sous une pression de 728^{mm},5. Le *chloroplatinate* $C^{12}H^{20}Az^2S^2PtCl^6$ est en petits cristaux orangés.

α-*Phényle*-μ-*éthylthiazol*



— Il a été obtenu par l'action de la bromacétophénone sur la thiopropionamide. C'est un liquide qui n'a pu être solidifié et qui bout à 296°,2 (pression de 729^{mm}). Le chloroplatinate est un précipité cristallin fusible à 128°. Le *bromhydrate* $C^{11}H^{11}AzS.HBr$ cristallise en aiguilles blanches, qui fondent à 68-71° : il est peu stable.

μ-*Phénylthiazol*



— C'est le produit de l'action de l'éther dichloré sur la thiobenzamide. Purifié par dissolution dans HCl, précipitation par la soude et enlèvement par l'éther, enfin par distillation fractionnée, c'est un liquide incolore doué d'une odeur spéciale, qui distille à 267-269° (732^{mm}) et non solidifiable (le dérivé α-phénylé fond à 52° et bout à 273°). Le *chlorhydrate* $C^9H^8AzS.HCl + 2H^2O$ cristallise en tables fusibles à 61-62° ; le *chloroplatinate* (avec $2H^2O$) est cristallin et fusible à 173-175°.

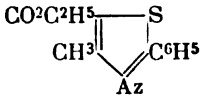
α-*Méthyl*-μ-*phénylthiazol*

— Action de la chloracétone sur la thiobenzamide. Huile distillant à 278°,8-279°,3 (corr. pression de 724^{mm}).

α-μ-*Diphénylthiazol* $C^{15}H^{11}AzS$. — Obtenu par l'action de la bromacétophénone sur la thiobenzamide, c'est un composé soluble

dans l'alcool et dans l'éther, cristallisable en lamelles. Il fond à 92-93° et bout au delà de 360°. Ses sels sont peu stables.

En faisant agir l'éther chloracétylacétique sur la thiobenzamide, on obtient une masse cristalline jaune qu'on dissout à chaud dans HCl étendu. L'addition d'un alcali à la solution filtrée en précipite l'*éther* de l'*acide α-méthyle-μ-phénylthiazolcarbonique*



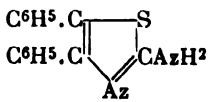
qui cristallise dans l'éther en aiguilles jaunâtres (incolores dans l'alcool). L'*acide libre* cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 203°, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Il est sublimable en se décomposant partiellement en CO^2 et méthylphénylthiazol.

La chloracétone α CH^2Cl-CO-CH^3 donnant un thiazol α-méthylé, on devrait obtenir un dérivé β en partant de son isomère, l'*aldéhyde α-chloropropylique* CH^3-CHCl-CHO. L'auteur a obtenu cette aldéhyde non encore décrite, mais à l'état impur, en faisant tomber goutte à goutte, en refroidissant, du chlorure de sulfuryle dans de l'aldéhyde propylique, dissoute dans l'éther et tenant en suspension du carbonate de baryum, destiné à neutraliser HCl mis en liberté. Après avoir agité la solution éthérée avec de l'eau et du CO^3Na^2, la distillation du produit s'effectue ensuite entre 60 et 150°. La formation d'un diméthylthiazol est du reste le seul indice de la présence d'aldéhyde α-chloropropylique dans ce produit brut.

Ce *βμ-diméthylthiazol* est un liquide incolore distillant à 148°,9-150°,9 (pression de 734^{mm}); il est moins soluble que l'isomère αμ, qui bout à 145°. Le chloroplatinate est en prismes fusibles à 202°. Le *picrate* fond à 166-167° (les mêmes sels de αμ fondent à 215 et à 166°).

β-Méthyle-μ-amidothiazol $C^4H^6Az^2S$. — Il a été obtenu en traitant la sulfo-urée par l'aldéhyde α-chloropropylique brute. Il cristallise dans l'eau en tables jaunâtres, fusibles à 94-95°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu dans l'eau froide (l'isomère αμ est déliquescent et fond à 47°,5).

La *bromodésoxybenzoïne* C^6H^5.CHBr.CO.C^6H^5 se condense avec la sulfo-urée pour donner l'*αβ-diphényle-μ-amidothiazol*



base qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, fusibles à 185-186°. Le *bromhydrate*, qui est le produit immédiat de la réaction, $C^{15}H^{12}Az^2S.HBr$, est en aiguilles jaunâtres, qui fondent à 215-217° en se décomposant.

La thiacétamide fournit de même l'*αβ-diphényle-μ-méthylthiazol* $C^3S(C^6H^5)^2CH^3Az$ dont le *chlorhydrate* est en cristaux durs fusibles à 96-97°, et est dédoublé par l'eau en HCl et base libre; celle-ci se concrète en aiguilles incolores qui fondent à 51-52°.

Enfin, en combinant la bromodésoxybenzoïne avec la thiobenzamide, on obtient le *triphénylthiazol* $C^3S(C^6H^5)^3Az$ qui, mis en liberté par la soude et isolé par l'éther, cristallise en prismes incolores, fusibles à 86-87°, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. Il est à peu près dépourvu de caractères basiques.

Essais de généralisation des synthèses thiazoliques. — Ces essais, dont le principe a été indiqué au début, n'ont pas conduit aux résultats espérés. Ainsi l'acide rubéanhydrique ou thio-oxamide $C^2Az^2H^4S^2$ aurait dû donner avec 2 molécules de chloracétone le *diméthyldithiazyle* $CH^3.HC^3AzS-C^3AzSH.CH^3$; mais le résultat a été négatif. Il en a été de même pour l'essai de synthèse de l'*α-oxy-μ-méthylthiazol* qui aurait dû résulter de la condensation de la *thiacétamide* avec l'éther chloracétique.

La xanthogénamide et la bromacétophénone ne donnent pas naissance à l'*éther du phényloxythiazol*, d'après l'équation

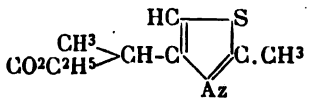
$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CO^6C^6H^5 \end{array} + \begin{array}{l} HS \\ | \\ HAz{=}C.OC^2H^5 \end{array} = HBr + H^2O + \begin{array}{l} CH{-}{-}S \\ \| \quad\quad | \\ C^6H^5.C{-}Az{=}C.OC^2H^5 \end{array}$$

mais au *phényloxythiazol* libre [*Bull.* (3), t. 8, p. 626]. L'éthérification de ce dernier se fait du reste aisément en le traitant, en présence d'un alcali, par l'iodure d'éthyle. L'éther $C^9H^6AzS.OC^2H^5$ cristallise en lamelles incolores, fusibles à 71°. Néanmoins dans cet éther l'éthyle est uni à l'azote et non à l'oxygène; il donne en effet de l'éthylamine par l'action de HCl à 220°.

De la comparaison des propriétés des dérivés substitués isomères du thiazol, il résulte que les dérivés substitués β bouillent à une plus haute température que les dérivés α et ceux-ci plus haut que les dérivés μ. Pour les dérivés αμ le point d'ébullition le plus élevé est celui qui renferme dans la position α le radical ayant le plus fort poids moléculaire. Les sélénazols ont un point de fusion et un point d'ébullition un peu supérieur aux thiazols correspondants. ED. W.

Sur le triméthylthiazol, le méthyléthylthiazol et les acides thiazolcarboniques; T. ROUBLEFF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 253-276). — Le triméthylthiazol doit se produire par la réaction entre la *thiacétamide* et l'*α-chlorométhyléthylcétone*. Pour obtenir cette dernière, l'auteur a commencé à préparer l'*α-chlorométhylacétylacétate d'éthyle* $CH^3.CO.C(CH^3)Cl-CO^2C^2H^5$ par l'action de SO^2Cl^2 sur le méthylacétylacétate d'éthyle; c'est un liquide distillant à 192-194° (corrigé) sous la pression de 711 millimètres (densité à 16°,5 = 1,0591). L'acide sulfurique à 40 0/0 le dédouble avec formation de *chlorométhyléthylcétone*, accompagnée de beaucoup des matières résineuses. C'est une huile jaunâtre à odeur très irritante, qui a été isolée par distillation avec la vapeur d'eau. Chauffée avec de la thiacétamide, elle fournit un liquide incolore, distillant à 166°,5-167°,5 (corr.) sous une pression de 717^{mm},5, de 1,013 de densité, qui constitue le *triméthylthiazol* dont le *chloroplatinate* $(C^6H^9AzS)^3H^2PtCl^6$ cristallise en prismes orangés fondant avec décomposition à 232-233°. Le *chlorhydrate* cristallise en masses radiées, déliquescentes, fusibles à 173°. Le *chloraurate* est en aiguilles jaunes; le *picrate*, en prismes jaunes, fusibles à 133°. Le chlorure mercurique ne précipite la solution de son chlorhydrate que lorsqu'on en ajoute un grand excès; le sel double se précipite alors en petites tables, qui fondent à 118-119°.

La méthylation directe de la méthyléthylcétone par SO^2Cl^2 fournit aussi le dérivé α chloré $CH^3CO.CH^2CH^3$, comme le prouve sa transformation en triméthylthiazol, qui s'obtient ainsi plus facilement. Si l'acétone chlorée renfermait $CH^2Cl.CO.C^2H^5$ elle donnerait naissance au méthyléthylthiazol, ce qui n'a pas lieu. De même l'action du brome sur la méthyléthylcétone fournit le dérivé *α-bromé*. Il en est tout autrement de la méthyléthylcétone bromée résultant du dédoublement de l'*éther bromométhylacétylacétique*. Celui-ci, obtenu par bromuration directe du méthylacétate d'éthyle, est une huile de 1,198 de densité, irritant vivement les yeux. Sa constitution est représentée par $CH^2Br.CO.CH(CH^3).CO^2C^2H^5$, car il fournit avec la thiacétamide un dérivé du méthyléthylthiazol, le *méthylthiazyle-propionate d'éthyle*



huile incristallisable qui, après saponification par la soude alcoolique et distillation avec la chaux, produit le *μ-méthyle-α-éthylthiazol* qui se distingue déjà par son odeur de son isomère le triméthyl-

thiazol. Il est différent aussi du μ-éthyle α-méthylthiazol (voir l'article précédent). Il bout à 169-171° (719^{mm}). Le *chloroplatinate* $(C^6H^9AzS)^2H^2PtCl^6$ fond à 182° et cristallise en prismes orangés; le chlorhydrate n'a pas été obtenu solide; le *picrate* cristallise en prismes jaune-citron fusibles à 114-115°; le *chloromercurate* fond à 138°; le *chloraurate* se précipite à l'état huileux.

Acides thiazolcarboniques. — *Acide αμ-diméthylthiazol-β-carbonique* $C^3SAz(CH^3)^2CO^2H$.— L'auteur l'a préparé en saponifiant par la potasse alcoolique son éther décrit par M. Hantzsch [*Bull.* (3), t. 3, p. 433]. Il est précipité par HCl de la solution aqueuse de son sel potassique. Il cristallise par refroidissement en aiguilles soyeuses ou en petits prismes brillants, fusibles à 227° avec perte de CO^2, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; chauffé doucement, il se sublime. Sa solution ammoniacale ne précipite pas les sels alcalino-terreux; le *sel d'argent* $C^5H^6AzS.CO^2Ag$ est un précipité cristallisable dans l'eau bouillante. Le *chlorhydrate* $C^5H^6S(CO^2H)Az.HCl$ cristallise dans HCl en lamelles transparentes, décomposables par l'eau. Le permanganate oxyde profondément cet acide, et on n'a pas pu obtenir ainsi un acide di ou tricarboné.

Acide μ-méthylthiazoldicarbonique. — Il a été préparé en chauffant doucement la thiacétamide avec l'*éther chloracétyloxalique*

$$\begin{array}{l} CHCl\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ CO\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} SH \\ | \\ HAz\text{-}C.CH^3 \end{array} = H^2O + HCl + \begin{array}{l} CO^2C^2H^5.C\text{——}S \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad | \\ CO^2C^2H^5.C\text{-}Az{=}C.CH^3 \end{array}$$

L'éther produit est déjà saponifié à froid par la soude. L'acide dicarboné, précipité ensuite par HCl, cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles incolores, fusibles à 169° avec perte de CO^2. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu dans l'éther, etc.; les acides étendus diminuent sa solubilité dans l'eau. Le *sel ammoniacal* est une masse cristalline; le *sel de baryum* $C^6H^3AzSO^4Ba + 2H^2O$ est un précipité cristallin volumineux obtenu avec des solutions concentrées du sel ammoniacal et de $BaCl^2$. Le *sel mercurique* est un précipité cristallin renfermant 3 1/2 H^2O.

L'acide dicarboné perd CO^2 à 170-172° pour se convertir en *acide μ-méthylthiazol-β-carbonique* cristallisable en petites aiguilles ou en prismes, avec 1 molécule H^2O; déshydraté, il fond à 144-145°. Peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, il se dissout aisément dans l'eau froide. Ses sels de Ag, Hg, Cu sont des précipités cristallins; la plupart des autres sels sont solubles.

Acide μ-amidothiazoldicarbonique $C^3SAz(AzH^2)(CO^2H)^2\alpha\beta$. — Son éther a été obtenu par l'action de la sulfo-urée sur l'éther

chloracétyloxalique, réaction qui a déjà lieu à froid et donne un *chlorhydrate* peu soluble; l'éther mis en liberté par la potasse cristallise dans l'alcool éthéré en prismes d'apparence rhomboédrique, renfermant $1/2C^2H^6O$, fusibles à 90° ou, après dessiccation, à 112°. L'acide obtenu par sa saponification cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles contenant 1 molécule H^2O, qu'elles perdent à 115°; l'acide fond à 229° en perdant CO^2. Il ne paraît pas se combiner aux acides, comme le fait son éther. ED. W.

Sur les dérivés diazoïques de la série du thiazol; M. WOHMANN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 277-300). — *Action de l'acide azoteux sur le méthylamidothiazolcarbonate d'éthyle.* 10 grammes de cet éther [voir *Bull.* (3), t. **5**, 428] ont été dissous dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 33 0/0 et 200 centimètres cubes d'eau; puis la solution, maintenue vers 0°, fut additionnée de 25 grammes d'azotite de sodium dissous dans 100 centimètres cubes d'eau. L'opération terminée, l'excès d'acide azoteux fut chassé par un courant d'air, et le dépôt fut lavé avec un peu d'alcool et d'éther. Le composé obtenu fond, après cristallisation par évaporation dans l'éther absolu, à 99-100° en détonant. Il a pour composition $C^7H^9Az^3O^3S$ et résulte d'une substitution de AzO à H. Il représente le *nitrosométhyle-thiazolinecarbonate d'éthyle*

$$(1)\quad \begin{array}{l} CO^2C^2H^5.C\text{———}S \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ CH^3.C\text{-}AzH\text{-}C{=}Az:AzO \end{array} \quad \text{ou} \quad (2)\quad \begin{array}{l} CO^2C^2H^5.C\text{———}S \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ CH^3.C\text{-}Az(AzO)\text{-}C{=}AzH \end{array}$$

Néanmoins, il se comporte dans beaucoup de réactions comme l'hydrate d'un composé diazoïque, renfermant par conséquent le groupement $-Az=\overset{|}{C}-Az:AzOH$. Il y a là un cas de tautomérie. Ce dérivé est soluble dans l'acide acétique, l'alcool, la ligroïne, moins dans l'éther, d'où il cristallise en lamelles jaunâtres; il est soluble dans les alcalis et dans les acides forts. Traité par les agents réducteurs, il régénère l'éther amidé primitif, et ce n'est qu'en le traitant en solution *ammoniacale* par la poudre de zinc qu'on le convertit dans le composé *hydrazinique* $CH^3C^3AzS<\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\AzH.AzH^2\end{matrix}$ composé qui n'a pas été obtenu tout à fait pur, en raison de son instabilité, et qui cristallise dans l'éther en mamelons brunâtres. Il offre les réactions générales des hydrazines et donne entre autres, avec l'acétone, un produit cristallisé.

Les hydracides agissent sur le dérivé diazoïque en donnant le

dérivé halogéné μ. Avec l'acide chlorhydrique à 15 ou 18 0/0, au bain-marie, puis à l'ébullition, on obtient le *méthyle-chlorométhylthiazolcarbonate d'éthyle* $C^3AzS.Cl.CH^3.CO^2C^2H^5$, distillable avec la vapeur d'eau, et qu'on sépare ainsi d'un éther azimidé formé en même temps. Le dérivé chloré cristallise dans l'alcool en prismes limpides, fusibles à 50-51°, peu solubles dans l'eau bouillante ; il se dissout dans les acides concentrés et en est reprécipité par l'eau. Il a une odeur de fruits et une saveur sucrée. L'éther *bromé*, obtenu par l'action de HBr, cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 70-71°. L'éther *iodé*, dont le rendement est très faible, ressemble aux précédents et fond à 86-87°.

L'eau bouillante décompose le dérivé thiazoldiazoïque; il se forme des matières résineuses et un peu d'éther méthylazimidothiazolcarbonique. L'acide sulfurique agit d'une manière analogue au delà de 50°.

L'alcool bouillant réagit autrement que sur les dérivés diazoïques aromatiques et les autres dérivés thiazolazoïques. Il se produit des aiguilles orangées, fusibles à 224-225°, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'acide acétique, l'alcool, la ligroïne. Le même produit se forme par l'ébullition avec l'acétone, l'acide acétique, etc. Il a pour composition $C^{14}H^{17}O^4Az^5S^2$ et résulte de l'élimination de $HAzO^2$ de 2 molécules du composé azoïque. Il constitue l'*éther méthylazimidothiazolcarbonique*

$$\begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C^3AzS\text{-}Az\overset{AzH}{\diagdown\!\!\!\!\diagup}Az\text{-}C^3AzS\!<\!\!\begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix},$$

La poudre de zinc agit sur sa solution chlorhydrique en donnant l'éther thiazolamidé. L'*acide méthylazimidothiazolcarbonique* $C^{10}H^9O^4Az^3S^2$, obtenu par saponification de l'éther, cristallise en petites aiguilles, presque insolubles dans l'eau, fusibles à 214° en se décomposant.

Réactions des éthers méthylthiazolcarboniques halogénés. — La préparation de l'*acide méthyle-chlorothiazolcarbonique*

$$C^3AzS.CH^3.Cl.CO^2H$$

par la saponification de l'éther est rendue très difficile par ce fait qu'elle entraîne toujours, même à froid, le remplacement partiel de Cl par OH et que l'oxyacide produit ne peut être séparé complètement de l'acide chloré; c'est par cristallisation dans l'eau chaude que cette séparation réussit le mieux. Le sel d'argent $C^3AzS.CH^3.Cl.CO^2Ag$ cristallise facilement. L'acide libre fond à 144-148°, se solidifie ensuite à 150° pour fondre de nouveau, en se

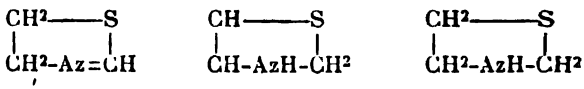
décomposant, à 184-186°. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans tous les solvants organiques.

L'acide *bromé* $C^3AzS.CH^3.Br.CO^2H$ est également mélangé d'oxyacide, et il fond d'abord à 162-164° et offre un second point de fusion à 182-184°. L'acide *iodé* fond à 174-176° et éprouve une seconde fusion à 183-184°.

Acide méthyloxythiazolcarbonique $C^3AzS.CH^3.OH.CO^2H$. — Il accompagne, comme on l'a vu, les acides halogénés dans la saponification de l'éther correspondant. On l'obtient pur en chauffant l'éther avec 5 fois son poids de potasse et 15 parties d'eau, au creuset d'argent. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'éther. Il cristallise dans l'eau en agrégations mamelonnées ; dans l'alcool, en petites aiguilles. Pur, il fond à 222°, mais la moindre impureté abaisse ce point à 185°, qui est le second point de fusion, en moyenne, des acides halogénés ; dans le fait, ceux-ci sont convertis par la fusion en oxyacide, et l'eau nécessaire pour cette transformation, qui a lieu vers 170°, est fournie par la décomposition complète d'une partie de l'acide. Le *sel d'ammonium* $C^3AzS.CH^3(OH)CO^2AzH^4 + 3H^2O$ cristallise en grands prismes brunissant à l'air. Il se décompose peu à peu à 138°, en fondant et en se dédoublant en CO^2 et *méthyloxythiazol* $C^3AzSH.CH^3.OH$, ce que fait aussi l'acide libre. Le méthyloxythiazol ainsi obtenu est très pur et fond à 102° (Hantzsch et Weber ont indiqué 98°).

Éther α-méthyle-thiazol-β-carbonique.— Il se forme par l'action de la poudre de zinc sur l'éther chloré, en solution acétique, à 50°. Il bout à 232-233° (pression de 726^{mm}) et cristallise en prismes aplatis limpides qui fondent à 27-28°. Sa saponification fournit l'*acide* $C^3AzS.H.CH^3.CO^2H$, qui cristallise dans l'eau en lamelles nacrées ; dans l'alcool, en aiguilles ; il fond à 257° en se décomposant. Il est isomérique avec l'acide décrit par M. Roubleff et qui est l'acide μ-méthyl-β-carbonique. ED. W.

Recherches sur les thiazols ; P. SCHATZMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **261**, p. 1-21). — Au thiazol correspondent les dihydrures et le tétrahydrure, par rupture d'une ou de deux doubles liaisons :



On pouvait espérer arriver à un dérivé de la première forme par

condensation de la sulfo-urée ou de la thiacétamide avec la chlorhydrine éthylénique ou le bromure d'éthylène :

$$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CH^2OH \end{array} + \begin{array}{l} HS \\ | \\ C(AzH)AzH^2 \end{array} = \begin{array}{l} CH^2 \text{——} S \\ | \qquad\quad | \\ CH^2\text{-}Az{=}C.AzH^2HCl \end{array} + H^2O$$

mais le produit obtenu est le chlorhydrate d'*oxéthylsulfo-urée* $\left(C^2H^4(OH)S\text{-}C\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH^2\end{matrix}\right.\right)HCl$, qui cristallise de sa solution aqueuse en petits prismes hygroscopiques. De même la sulfo-urée et le bromure d'éthylène fournissent le *bromhydrate d'éthylène-disulfo-urée* $C^2H^4\left(CS\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH^2\end{matrix}\right.\right)^2.2HBr$, d'où l'auteur a isolé la base libre par l'action de Ag^2O humide ; cette base cristallise dans l'éther en lamelles solubles dans l'eau. Il ne se forme donc pas de dérivés thiazoliques dans ces réactions, non plus que dans celles dans lesquelles on remplace la sulfo-urée par la thioacétamide. Ce fait est d'autant plus frappant qu'on obtient facilement des thiazolines à l'aide de la diphénylsulfo-urée ou de la thiobenzamide (Gabriel).

Hydrogénation du diméthylthiazol. — En traitant le diméthylthiazol en solution alcoolique par le sodium, on n'en obtient pas de dérivé hydrogéné, mais on en provoque le dédoublement en éthylamine et mercaptan propylique. Quant au *phénylméthylthiazol*, il n'est pas modifié dans ces circonstances.

Hydrate de diazothiazol et thiazols halogénés. — Le chlorhydrate d'amidothiazol, obtenu par la sulfo-urée et l'éther dichloré, étant traité en solution aqueuse légèrement acide et maintenue à 0° par l'azotite de sodium, fournit des flocons jaunes, qu'on peut envisager comme l'*hydrate de diazothiazol* ou son isomère la *nitroso-imidothiazoline*

$$\begin{array}{l} CH \text{——} S \\ \| \qquad\quad | \\ CH\text{-}Az{=}C\text{-}Az{=}AzOH \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CH \text{——} S \\ | \qquad\quad | \\ CH\text{-}AzH\text{-}C{=}Az.AzO \end{array}$$

Ce corps est très instable et n'a pu être analysé, mais sa constitution résulte de ses réactions. Traité par les hydracides, il se comporte comme l'hydrate diazoïque, récemment décrit par M. Wohmann, de l'éther méthylthiazolcarbonique. L'acide chlorhydrique bouillant le convertit en *μ-chlorothiazol* $\begin{array}{l} CH^2 \text{——} S \\ | \qquad\quad | \\ CH^2\text{-}Az{=}C.Cl \end{array}$, huile incolore, plus dense que l'eau, soluble dans l'alcool, distillant à 144-144°,5 et volatile avec la vapeur d'eau. Elle est peu soluble dans les acides étendus, soluble dans les acides concentrés, mais

sans donner de sels cristallisés ; le chloroplatinate seul est un précipité cristallin. Le *μ-bromothiazol*, obtenu de même, offre les mêmes caractères ; il distille à 171°. Ces deux dérivés sont facilement convertis en thiazol par l'action du zinc sur leur solution acétique.

L'amidophénylthiazol fournit de même, par l'action de l'acide azoteux, l'*hydrate de phényldiazothiazol* $C^6H^5.\overset{\overset{\|}{C}}{}-Az=\overset{\overset{|}{C}}{}Az^2OH$ (CH—S) sous forme d'un précipité jaune assez altérable. Traité par HCl, ce dérivé donne de l'acide benzoïque et non le phénylchlorothiazol. En vue d'obtenir le phénylchlorothiazol, l'auteur a traité le phényloxythiazol par PCl^5. Le produit obtenu se dédouble en deux composés chlorés, l'un soluble dans l'éther et fusible à 98° ; l'autre, peu soluble, fusible à 206°. Ce dernier, facile à réduire en phényloxythiazol, représente le *phényloxychlorothiazol*

$$C^6H^5\overset{\overset{\|}{C}}{}-Az=\overset{\overset{|}{C}}{}(OH)\ (CCl—S).$$

Le composé fusible à 98° ne paraît pas être un produit unique.

La *carbamine-thiacétophénone* $C^6H^5.CO.CH^2.SCOAzH^2$, signalée par M. Arapides dans la préparation du phényloxythiazol [*Bull.* (3), t. **3**, p. 626], étant traitée par l'acide azotique étendu et bouillant, fournit une huile cristallisable en lamelles qui fondent à 75°. Ce corps n'est pas azoté, comme le croyait M. Arapides, et sa composition répond à la formule $C^9H^6SO^2$. C'est sans doute l'anhydride $C^6H^5.\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}O-S-CO$.

ED. W.

Dérivés thiazoliques des acides bromopyruviques et de l'éther bromacétylacétique ; M. STEUDE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **261**, p. 22 à 47). — Le but principal de ce travail est d'établir la constitution de l'acide sulfuvinurique décrit par MM. Nencki et Sieber (*Bull.*, t. **37**, p. 316) et de fixer la position du brome dans l'éther bromacétylacétique.

Acide sulfuvinurique ou *μ-amidothiazol-α-carbonique*

$$CO^2H.\overset{\overset{\|}{C}}{}-Az=\overset{\overset{|}{C}}{}.AzH^2\ (HC—S).$$

— MM. Nencki et Sieber l'ont obtenu par l'action de la sulfo-urée (2 mol.) sur l'acide dibromopyruvique. L'auteur l'a préparé de

même et constaté qu'on l'obtient aussi à l'aide de l'acide pyruvique monobromé

$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CO\text{-}CO^2H \end{array} + \begin{array}{l} HS \\ \\ HAz \end{array}\!\!>C.AzH^2 = H^2O + HBr + \begin{array}{l} CH\text{—}S \\ \| \quad\quad | \\ CO^2H.C\text{-}Az{=}CAzH^2 \end{array}$$

Si l'on obtient le même produit avec l'acide dibromopyruvique, cela tient évidemment à ce que l'une des molécules de sulfo-urée en réaction le transforme par réduction en acide monobromé. On n'a pu constater directement dans l'acide sulfuvinurique la présence des groupes carboxylique et amide. La distillation avec la chaux ne lui enlève CO^2 qu'en le décomposant profondément; l'action de l'acide azoteux détermine aussi une décomposition complète. Mais la présence du groupe carboxyle est démontrée par la formation de l'éther sulfuvinurique à l'aide de l'éther bromopyruvique ; ce dernier n'a été obtenu qu'à l'état impur par bromuration directe de l'éther pyruvique. Sa réaction sur la sulfo-urée s'accomplit régulièrement et donne l'*éther sulfuvinurique* à l'état de bromhydrate; mis en liberté par AzH^3, cet éther se précipite à l'état cristallin, fusible à 173°, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther. Saponifié, il fournit l'acide sulfuvinurique. D'après cela, on voit que le groupement carboxylique de l'acide ou de l'éther bromopyruvique reste intact dans le dérivé sulfuvinurique, dont la nature thiazolique est du reste établie déjà par le mode de formation.

Dérivés thiazoliques de l'éther bromacétylacétique. — Il résulte des recherches suivantes que le brome de l'éther bromacétylacétique (par substitution directe) occupe la position γ, car il donne avec la sulfo-urée et la thiacétamide des dérivés thiazoliques autres que l'éther chloré, qui est le dérivé α $CH^3.CO.CHCl.CO^2C^2H^5$. Celui-ci donne avec la sulfo-urée l'*éther méthylamidothiazolcarbonique* $\begin{array}{l} CO^2R.C\text{——}S \\ CH^3.C\text{-}Az{=}C.AzH^2 \end{array}$, tandis que l'éther bromé fournit l'*acide amidothiazylacétique* $\begin{array}{l} HC\text{——}S \\ CO^2H.CH^2.C\text{-}Az{=}CAzH^2 \end{array}$. Il doit donc avoir pour constitution $CH^2Br.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$.

Éther μ-amidothiazylacétique. — On ajoute 1 molécule de sulfo-urée à une solution alcoolique de 1 molécule d'éther bromacétylacétique. Après évaporation de l'alcool, le bromhydrate de l'éther formé ne se concrète que difficilement; on met donc cet éther en liberté par AzH^3 et on le fait cristalliser dans l'alcool, où il cristallise en cristaux probablement clinorhombiques, fusibles

à 94°, d'un jaune de miel. L'*acide μ-amidothiazylacétique* résultant de la saponification de cet éther est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et se dépose en cristaux anhydres ou renfermant quelquefois $2H^2O$. Il fond vers 130° et se dédouble en CO^2 et *méthylamidothiazol* $C^3AzS.(AzH^2)_\mu(CH^3)_\alpha H_\beta$, qui a été identifié par son nitrate fusible à 184° et par son dérivé acétylé fusible à 133°,5. Le même dédoublement s'effectue déjà par l'action de la chaleur sur la solution acide de l'acide amidothiazylacétique.

Ether bromacétylacétique et thiacétamide. — Tandis que l'acide chloracétylacétique fournit par cette condensation l'éther diméthylthiazol-β-carbonique, l'éther bromé conduit à l'*éther μ-méthylthiazylacétique* en donnant d'abord l'*éther thiacétamide-acétylacétique.* — On ajoute la thiacétamide pulvérisée à l'éther bromacétylacétique (5 à 10gr au plus) dissous dans 2 volumes d'alcool absolu ; la solution s'échauffe beaucoup et fournit, par le refroidissement et l'agitation, une masse cristalline jaunâtre soluble dans l'eau ; c'est le bromhydrate du produit intermédiaire. Celui-ci, mis en liberté par la potasse et enlevé par l'éther, cristallise en grands rhomboèdres tronqués, limpides, fusibles à 94° et renfermant $C^8H^{13}O^3AzS$, soit

$$CH^3.C(AzH).S.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5.$$

Ce composé ne présente pas la stabilité des dérivés thiazoliques ; il ne peut être saponifié étant profondément décomposé par les alcalis, les acides et même l'eau bouillante. Il renferme H^2O de plus que l'éther méthylthiazylacétique, mais il n'a pu d'aucune façon être converti en celui-ci. Néanmoins cette transformation s'effectue spontanément dans la solution alcoolique primitive, si on abandonne celle-ci tranquillement à elle-même, au lieu de l'agiter avec une baguette de verre. Aussi le produit intermédiaire est-il quelquefois très peu abondant et peut même faire défaut complètement par suite de sa transformation en dérivé thiazolique. Le bromhydrate de ce dernier reste dans ce cas, après distillation de l'alcool, sous forme d'une huile. Après traitement par la soude et l'éther, on obtient l'*éther μ-méthylthiazylacétique*

$$C^3AzS(CH^3)_\mu H_\beta(CH^2CO^2C^2H^5)_\alpha,$$

liquide distillant à 238-240°, incristallisable (son isomère l'éther diméthylthiazolcarbonique fond à 50-51°) ; il donne un chloroplatinate cristallin, fusible à 89°. Saponifié, il fournit l'*acide μ-méthylthiazylacétique* $C^3AzS.CH^3.H.CO^2H$, qui cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, dans

les alcalis et dans les acides. Il fond à 121°, puis se dédouble en CO^2 et *μ-α-diméthylthiazol* déjà connu [*Bull.* (3), t. **3**, p. 433].

Dérivés de l'éther thiacétamidacétylacétique. — L'ébullition de son bromhydrate avec l'eau le transforme en *éther thiacéto-acétylacétique* $CH^3COS.CH^2.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$ par élimination de AzH^4Br et substitution de O à AzH. Cet éther est une huile peu soluble dans l'eau et distillant à 155° sous une pression de 15 millimètres. Il se dissout dans HCl ou dans SO^4H^2 concentré, et la solution abandonne bientôt des cristaux grenus dans le premier cas, des aiguilles dans le deuxième cas; le produit est le même, mais beaucoup plus pur lorsqu'il s'est séparé de la solution sulfurique. On active la séparation de ce corps par l'agitation ou par l'addition de quelques gouttes d'eau. Ce corps, qui a pour composition $C^6H^8O^2S$, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 168°. Sa formation a lieu d'après l'équation $C^9H^{12}O^4S = C^2H^4O^2 + C^6H^8O^2S$.

On obtient le même composé par l'action d'un sulfhydrate alcalin sur l'éther bromacétylacétique. Sa formule doit sans doute être doublée et sa constitution représentée par

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5.CH^2.C\text{-}S\text{-}CH \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad HC\text{-}S\text{-}C.CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Plusieurs déterminations cryoscopiques (solution phénolique) ont pourtant donné des résultats peu conformes à cette conclusion; elles ont donné comme moyenne pour le poids moléculaire le nombre 230 au lieu de 288. ED. W.

Sur la phénylhydrazide isogallique; C. BOETTINGER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **259**, p. 273-277). — La transformation du tannin en amide gallique par l'action de l'acide cyanhydrique conduit l'auteur à admettre une relation étroite entre le dérivé phénylhydrazinique du tannin et celui de l'acide gallique, conclusion confirmée par les propriétés de ces deux dérivés, qui possèdent au même degré le pouvoir réducteur à l'égard de la solution alcaline de cuivre. La phénylhydrazide du tannin se dédouble nettement en phénylhydrazine et acide gallique lorsqu'on la chauffe à 120° avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0; l'auteur la nomme en conséquence, *phénylhydrazide isogallique.* ED. W.

Sur la substituabilité de l'hydrogène méthylénique; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 300 à 309). — On sait par un grand nombre d'exemples qu'on peut remplacer l'hydrogène méthylénique par un métal lorsque le groupe CH^2 est

uni à radical électronégatif. L'auteur a reconnu que si ce groupe est uni à un radical positif, son hydrogène peut être facilement remplacé par un élément négatif, notamment par le *soufre*.

Benzylaniline et soufre. — On obtient facilement la *thiobenzanilide* $C^6H^5CSAzHC^6H^5$ en chauffant une molécule de benzylaniline $C^6H^5.CH^2.AzHC^6H^5$ à 220° avec S^2 tant qu'il se dégage vivement H^2S. On reprend le produit par la soude, on le précipite par CO^2 et on le fait cristalliser dans l'éther acétique (fusion à 98 à 99°). Si l'on élève la température jusqu'à 250-260° et si l'on attend que tout dégagement de H^2S ait cessé, le produit ne renferme plus de thiobenzanilide, mais cède à l'alcool un composé fusible à 115°, se présentant en beaux cristaux incolores, à odeur de géranium. On l'isole le plus facilement par distillation. C'est le *benzénylamidothiophénol* $C^6H^5.C\left\langle\begin{matrix}S\\Cz\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$ décrit par M. Hofmann.

Tétraméthyldiamidodiphénylméthane et soufre. — On obtient ainsi très facilement à 230° la *tétraméthyldiamidothiobenzophénone* $CH^2[C^6H^4Az(CH^3)^2]+S=H^2S+CS[C^6H^4AzH(CH^3)^2]^2$. On l'extrait par l'alcool amylique à chaud et, après cristallisation, on la purifie par dissolution dans le chloroforme. Elle cristallise de cette solution, par addition d'un peu d'alcool, en aiguilles brillantes rouges, commençant à fondre à 194° et en fusion complète vers 200° (voir *Bull.* **49**, p. 215, 560, 783, 808).

Benzylamine et soufre. — En chauffant ces corps à 180°, en tubes scellés, on obtient la *thiobenzylamide* $C^6H^5.CS.AzH^2$.

Tribenzylamine et brome. — L'addition de $3^{cc},5$ de brome à une solution de 10 grammes de tribenzylamine dans 20 centimètres cubes d'acide acétique y produit un précipité cristallin $(C^7H^7)^3AzBr^2$. Ce composé cristallise dans la benzine en aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 157-159°. C'est non un produit de substitution mais un produit d'addition. Traité par l'acide sulfureux, il régénère la tribenzylamine; distillé avec l'eau, il donne de l'aldéhyde benzylique, accompagnée de di-et de tribenzylamine.

Benzylamine et brome. — Lorsqu'on ajoute du brome à une solution bromhydrique ou acétique de benzylamine, il s'en sépare une huile rouge, se concrétant à 0°, et donnant, lorsqu'on l'agite avec une solution froide de soude, des aiguilles rouges, fusibles à 143° et constituant le *dibromure* d'addition $C^7H^7AzH^2.Br^2$. Celui-ci est décomposé à chaud par la soude, l'eau, l'alcool, avec production de *benzonitrile* et de bromhydrate de benzylamine :

$$2C^6H^5.CH^2.AzH^2.Br^2 = C^6H^5CAz + C^6H^5CH^2.AzH^2.HBr + 3HBr.$$

ED. W.

Sur le Pinol ; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 309 à 324). — Cet isomère du camphre [*Bull.* (3), t. **3**, p. 757], est un composé non saturé ; il fixe Br^2, et au dibromure correspond un *glycol ;* de même au bromhydrate correspond un *hydrate.*

Pinolglycol $C^{10}H^{16}O(OH)^2$. — L'*acétate de ce glycol*

$$C^{10}H^{16}O(OC^2H^3O)^2$$

s'obtient aisément en traitant le dibromure, dissous dans l'acide acétique, par l'acétate de sodium à chaud, ou plutôt par l'acétate d'argent. Par la distillation dans le vide (13^{mm}) le diacétate passe à 127° et se concrète dans le récipient. Il est cristallisable dans l'eau et fond à 97-98°. L'eau bouillante, additionnée d'acide sulfurique, le saponifie. Le glycol formé est enlevé par le chloroforme, d'où il cristallise, par l'addition de pétrole léger, en aiguilles feutrées ; cristallisé dans l'eau, il fond à 125°. On obtient aussi ce glycol, mais accompagné de pinol et d'un liquide distillant à 114° dans le vide, lorsqu'on traite le dibromure par l'oxyde d'argent et l'eau.

Hydrate de pinol $C^{10}H^{16}O.H.OH$. — Il résulte de l'action des alcalis sur le *bromhydrate,* composé non encore obtenu à l'état de pureté et que l'on peut préparer à l'aide du pinol brut. L'hydrate de pinol est soluble dans 30 parties d'eau froide, plus soluble dans l'éther et dans l'alcool ; il cristallise en lamelles ou en aiguilles fusibles à 131°. Il se dédouble facilement par l'action de l'acide sulfurique étendu en eau et pinol *pur.* L'hydrate de pinol doit être envisagé comme un *alcool monoatomique* $C^{10}H^{16}O<^{H}_{OH}$ et non comme un glycol $C^{10}H^{16}(OH)^2$. Il se dissout dans l'anhydride acétique bouillant et s'en sépare par le refroidissement sans s'éthérifier. Cet hydrate de pinol est identique avec le produit $C^{10}H^{18}O$ que Sobrero a obtenu en exposant à la lumière de l'essence de térébenthine en présence d'oxygène.

Oxydation du pinol et de son hydrate. — Comme l'a déjà fait voir l'auteur, le pinol est converti par le permanganate en *acide térébique* $C^7H^{10}O^4$ fusible à 175°. L'hydrate de pinol au contraire, et sans doute le pinolglycol, fournit l'*acide terpénylique* $C^8H^{12}O^4$, qui fond à 90 degrés et donne un éther fusible à 37°,5.

Pour préparer le pinol pur, l'auteur dissout son dibromure dans la benzine et met la solution en digestion avec la quantité théorique de sodium en fils. Après 8 heures environ (pour 100 gr. de produit), on distille la solution benzinique et on rectifie le résidu ; le pinol passe à 183-184°. Dans la préparation du

dibromure de pinol par le pinol brut on obtient un résidu, d'où l'auteur a retiré un *dibromure bromé*, ou *tribromure* $C^{10}H^{15}OBr^3$, qui cristallise dans l'éther acétique en aiguilles fusibles à 160° en se décomposant. ED. W.

Sur l'essence de fenouil et sur un nouvel isomère du camphre; O. WALLACH et E. HARTMANN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 324 à 331). — Les portions de l'essence de fenouil distillant à 190-193° possèdent l'odeur du camphre; elles ont pour densité 0,934 à 23° et ne se solidifient pas par le refroidissement. Le composé qui constitue cette portion renferme $C^{10}H^{16}O$; c'est donc un isomère du camphre; les auteurs le nomment *fenol* (*fenchol*). Le fenol donne avec le brome un produit d'addition très peu stable. L'action de l'hydroxylamine sur le fenol montre que l'oxygène y fonctionne comme dans le camphre: on a donc affaire à une isomérie de position. Cette action donne naissance à la *fenoloxime* $C^{10}H^{16}AzOH$, qui se dépose de sa solution alcoolique en fines aiguilles, fusibles à 148-149°. Elle cristallise dans l'éther acétique en prismes clinorhombiques incolores ($a : b : c : = 1,3047 : 1 : 0,55253$; inclinaison, 76°20'). Son *chlorhydrate* $C^{10}H^{16}AzOH.HCl$, obtenu au sein d'éther anhydre, fond à 118-119°. La fenoloxime se dissout dans SO^4H^2 ou HCl étendus à une douce chaleur; en chauffant plus fort, il se sépare une huile qui est l'*anhydride* de l'oxime $C^{10}H^{15}Az$, volatile avec la vapeur d'eau et distillant à 217-219°. Agité avec de l'acide bromhydrique et de l'eau glacée, cet anhydride fournit un *bromhydrate* solide, instable, tandis que l'anhydride de la camphoroxime, qui fond à 216-217°, donne, dans les mêmes circonstances, une huile incristallisable.

La potasse alcoolique convertit l'anhydride de la fenoloxime en *isofenoloxime*, fusible à 113-114° et cristallisant dans l'alcool en lamelles jaunâtres, et en un *acide fenolénique* $C^{10}H^{16}O^2$ distillant à 257-260° (l'isocamphoroxime fond à 125°; l'acide campholénique bout à 254-255°). ED. W.

Action de l'acide iodhydrique sur l'amide de l'acide nitronaphtaline-sulfoné 1-6; A. EKBOM (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 329). — *Amide de l'acide amidonaphtaline-sulfoné* 1-6 $C^{10}H^6 < \begin{matrix} AzH^2 \\ SO^2.AzH^2 \end{matrix}$. — On l'obtient en chauffant pendant sept heures sur un bain d'amiante le dérivé nitré correspondant avec de l'acide iodhydrique en excès (d'une densité = 1.5) et du phosphore rouge.

Ce composé cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses et brillantes, fusibles à 218-219°. Il est facilement soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'eau.

Son *chlorhydrate* $C^{10}H^6 < \begin{matrix} AzH^2.HCl \\ SO^2AzH^2 \end{matrix}$, son *iodhydrate* et son *sulfate* cristallisent bien.

Le *dérivé monoacétylé* $C^{10}H^6 < \begin{matrix} AzH.COCH^3 \\ SO^2.AzH^2 \end{matrix}$, préparé en chauffant l'amide pendant vingt minutes avec un excès d'anhydride acétique, cristallise en aiguilles rougeâtres, fusibles à 238-239°.

D'après les résultats connus jusqu'ici sur les dérivés acétylés analogues, il en résulte que lorsque le groupe SO^2AzH^2 se trouve en position β il se forme un dérivé monoacétylé, tandis que lorsqu'il se trouve en position α il se forme un dérivé diacétylé.

Disulfure de diamidodinaphtyle $C^{10}H^6(AzH^2)S\text{-}S(AzH^2)C^{10}H^6$. — On chauffe l'amide de l'acide nitronaphtaline-sulfoné 1.6 avec de l'acide iodhydrique en excès et du phosphore rouge; la réaction violente au début est poursuivie ensuite en chauffant jusqu'à légère ébullition pendant trois heures. On ajoute à la solution alcoolique du produit de la réaction de l'acide sulfureux, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. Il se forme un précipité dont on retire, par diverses purifications, un composé cristallisé en aiguilles jaunes fusibles à 166°, qui n'est autre que le disulfure de diamidodinaphtyle.

La même combinaison se forme par réduction, au moyen de l'acide iodhydrique, du *disulfure de dinitrodinaphtyle* β.

Le *chlorhydrate* $C^{10}H^6(AzH^2)S.S(AzH^2)C^{10}H^6 2HCl$ se présente sous la forme d'un précipité blanc constitué par des aiguilles; il est décomposé par l'eau.

L'*iodhydrate* cristallise en aiguilles jaunes, et le *sulfate* se présente sous la forme de prismes semblables à ceux du disulfure.

Le *dérivé diacétylé* est en aiguilles, fusibles à 276°.

Lorsqu'on chauffe à une forte ébullition pendant trois à quatre heures soit l'amide, soit le disulfure avec de l'acide iodhydrique (d = 1,96), il se forme de l'*amidothionaphtol* β.

F. R.

Sur les acides phénylglycoliques de la naphtaline et sur la β-naphtylméthylcétone; R. SCHWEITZER (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 546). — Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur la naphtaline en solution dans le sulfure de carbone, en présence de chlorure d'aluminium, il se forme l'α- et la β-napthyl-

méthylcétone. En faisant réagir le brome sur le mélange des deux cétones, en solution dans l'acide acétique, il se forme un *dibromure* $C^{10}H^7CO.CHBr^2$ fusible à 101°, qui est un dérivé β et un dibromure α, qui n'a pas été isolé complètement pur, mais qui fond à une température bien inférieure.

Acide β-naphtylglycolique (*β-napthyloxyacétique*)

$$C^{10}H^7\beta.CH(OH)COOH.$$

Ce composé s'obtient en traitant à froid le dibromure ci-dessus par une lessive de potasse, acidulant au bout de huit à quatorze jours la solution et faisant cristalliser dans la ligroïne; il fond à 158° (176° suivant Claus Fersteegen), et fournit par oxydation la β-naphtaldéhyde et l'acide β-naphtoïque.

L'*éther éthylique* cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 87°, l'*éther méthylique* en aiguilles fusibles à 75°.

Le dérivé *acétylé* fond à 150° et l'*amide* cristallise en feuillets fusibles à 227-228°.

Acide β-naphtylacétique $C^{10}H^7.CH^2.COOH$. — Il se forme par réduction de l'acide naphtylglycolique au moyen de l'acide iodhydrique et cristallise en feuillets, fusibles à 141°.

Ses éthers *méthylique* et *éthylique* cristallisent en aiguilles fusibles à une température peu élevée; son *sel d'argent* est insoluble dans l'eau froide et son *sel de baryum* cristallise dans l'eau sous forme de lamelles.

Acide α-naphtylglycolique (*α-naphtyloxyacétique*)

$$C^{10}H^7(\alpha)CHOH.COOH.$$

—Le dibromure de l'α-naphtylméthylcétone étant difficile à isoler, l'auteur a bromé le mélange des deux cétones et saponifié le produit de la réaction par la potasse caustique. En transformant en sel de baryum le mélange des deux acides, on sépare la plus grande partie du dérivé β, puis on transforme le dérivé α encore impur en éther méthylique; celui de l'acide α-naphtylglycolique se dissolvant seul dans la ligroïne, d'où il cristallise en aiguilles feutrées, fusibles à 79°, peut être facilement isolé.

L'acide α-naphtylglycolique lui-même, obtenu par saponification de cet éther, fond à 91-93°, et fournit un *sel d'argent* qui se colore à l'air en rouge.

Son *sel de baryum* est très facilement soluble dans l'eau et son *éther éthylique* se présente sous la forme d'une huile.

L'acide α-naphtylglycolique fournit, par oxydation avec l'acide nitrique étendu, l'α-naphtaldéhyde. F. R.

Sur le pipéryle-biguanide; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 605). — L'auteur a remarqué que la dicyanodiamide se combine déjà à la température ordinaire, dans de certaines conditions, avec la pipéridine, pour fournir une base bien cristallisée de la constitution

$$H^2Az\text{-}\overset{\overset{AzH}{\|}}{C}\text{-}AzH\text{-}\overset{\overset{AzH}{\|}}{C}\text{-}Az.C^5H^{10}.$$

Cette base est caractérisée par une combinaison cuivrique cristallisant en magnifiques aiguilles rouge-rose.

Il donnera des détails ultérieurs sur ces substances, qui sont intéressantes au point de vue de la constitution de la dicyanodiamide; un travail d'Emich sur les biguanides diéthylique et diphénylique, publié récemment, a engagé l'auteur à faire cette communication préliminaire. F. R.

Sur l'essence indienne de géranium; F. SEMMLER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1098).—Cette essence, que l'on retire de l'*Andropogon Schoenanthus L.*, contient un corps oxygéné, le *géraniol*, de formule $C^{10}H^{18}O$, qui distille à 120,5-122°,5 sous 17 millimètres de pression, et qui forme les 92 centièmes de l'essence du commerce. D'après l'étude que Jacobsen a faite de ce corps, on peut affirmer que c'est un alcool : le permanganate de potassium le transforme quantitativement en acide isovalérianique; de plus, il semble fixer 4 atomes d'iode; avec le brome, on obtient presque immédiatement des dérivés de substitution.

Enfin, en se basant sur des considérations théoriques fondées sur la valeur du poids spécifique et de l'indice de réfraction du géraniol, l'auteur conclut que ce corps doit posséder deux liaisons éthyléniques. Il aura donc pour formule soit

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH{=}CHOH$$

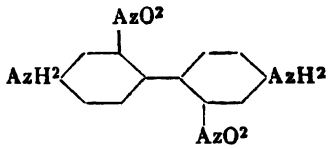
soit

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}{=}CH\text{-}CH^2OH.$$

Cette dernière est la plus probable. CH. C.

O.-dinitro et o.-diamidodiphényle. Synthèse du carbazol; E. TÄUBER (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 197). — On connaît trois dinitrodiphényles : le p.-dinitro, l'o.-p.-dinitro et le

m.-dinitrodiphényle. L'auteur a préparé le dérivé di-orthodinitré au moyen de la dinitrobenzidine



qui a été décrite précédemment.

o.-dinitrodiphényle. — L'élimination des deux amidogènes de la dinitrobenzidine a lieu de la façon suivante :

On broie la m.-dinitrobenzidine avec un peu d'alcool absolu et un excès d'alcool chlorhydrique. On ajoute ensuite 15 parties d'alcool absolu pour 1 partie de dinitro, et l'on chauffe au bain-marie. Le sel ne se forme qu'à chaud. On refroidit le mélange à 0 et l'on fait passer un courant de nitrite d'éthyle. Le dérivé tétrazoïque ainsi formé est décomposé par le procédé habituel à la température du bain-marie.

Le dinitrodiphényle cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune-paille fondant à 124°. Chauffé sur une lame de platine, il noircit, puis déflagre.

o.-diamidodiphényle. — On l'obtient par la réduction du dérivé dinitré précédent.

Son chlorhydrate est facilement soluble dans l'eau, moins soluble dans l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque sépare la nouvelle base de sa solution aqueuse sous la forme d'une huile qui se solidifie rapidement. Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores fondant à 81°. Son sulfate est soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool étendu, caractère qui la différencie nettement de la benzidine.

Les couleurs azoïques dérivées de cet isomère de la benzidine teignent mal le coton non mordancé et n'ont par suite aucune importance industrielle. L'acide naphtionique donne un rouge-jaune, l'acide salicylique un jaune-verdâtre, les α-naphtols monosulfonés des rouges.

L'acide acétique cristallisable fournit un dérivé diacétylé, en petits prismes fusibles à 161°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique cristallisable.

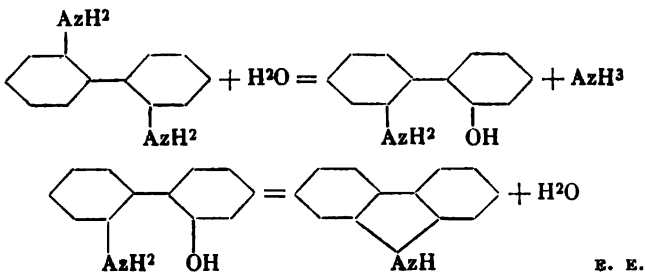
Synthèse du carbazol. — Si l'on chauffe sous pression l'o.-diamidodiphényle avec 6 parties d'acide sulfurique à 25 0/0 ou avec la quantité correspondante d'acide chlorhydrique à 15 0/0 pendant

quinze heures à 200°, il se forme quantitativement du carbazol, d'après l'équation

$$C^{12}H^{12}Az^2 + 2HCl = C^{12}H^9Az + AzH^4Cl + HCl.$$

Il est aisé de le purifier par des cristallisations dans le toluène ou dans l'alcool. Son point de fusion, situé à 238°, ainsi que sa composition centésimale, permettent d'établir son identité avec le carbazol du goudron de houille.

Le mécanisme de la réaction peut s'expliquer de la façon suivante :



E. E.

Recherches sur le carbazol; **G. MAZZARA** (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 278). — L'auteur a préparé quelques nouveaux dérivés du carbazol.

Benzoylcarbazol $(C^6H^4)^2Az.CO.C^6H^5$. — On chauffe à 160-170° molécules égales de carbazol et de chlorure de benzoyle; pour 10 grammes de carbazol, on emploie 9 grammes de chlorure, c'est-à-dire un léger excès. La réaction commence à 150°; la masse fond, prend une couleur bleu-vert et dégage de l'acide chlorhydrique. L'opération dure deux heures. Le contenu du ballon est traité à chaud par une solution diluée de carbonate de soude pour éliminer l'excès de chlorure. On filtre après refroidissement pour séparer la masse solide que l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant.

Le benzoylcarbazol est en aiguilles soyeuses vert clair fondant à 98°,5.

Il est soluble dans l'éther et dans l'acide acétique cristallisable, surtout à chaud. Ses solutions présentent une coloration vert intense. Il fond dans l'eau sans se dissoudre.

Une solution aqueuse de potasse est sans action sur le benzoylcarbazol; mais la potasse alcoolique le scinde en carbazol et en acide benzoïque.

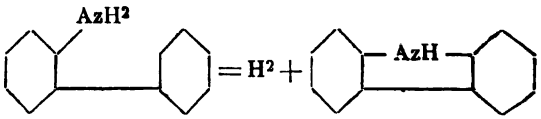
Nitrobenzoylcarbazol $(C^6H^3AzO^2.C^6H^4)Az.COC^6H^5)$. — On dis-

sout 9 grammes de benzoylcarbazol dans 55 grammes d'acide acétique cristallisable, et on introduit dans la soluttion tiède 18 grammes d'acide nitrique de densité 1.18. La couleur de la solution passe du vert au brun-rouge.

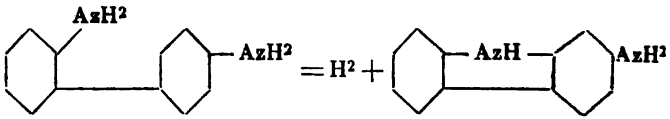
On chauffe ensuite pendant quelques instants au bain-marie. On laisse refroidir, et l'on sépare les cristaux qui se déposent en abondance. Après plusieurs cristallisations dans l'acide acétique cristallisable, on obtient des feuillets jaunes, brillants, fondant à 181°. Ils sont solubles à chaud dans l'éther et la benzine, peu solubles dans l'alcool et la ligroïne. 9 grammes de benzoylcarbazol donnent 7 grammes de produit pur.

Mononitrocarbazol (C^6H^4-$C^6H^3AzO^2$)AzH. — La potasse alcoolique saponifie le benzoylnitrocarbazol en donnant du mononitrocarbazol. Ce dernier cristallise dans l'alcool en lamelles fondant à 210°. Il est peu soluble dans l'acide acétique cristallisable, même à chaud ; également peu soluble dans le chloroforme et la benzine, presque insoluble dans l'éther et dans le pétrole. E. E.

Synthèses du carbazol ; **A. BLANK** (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 306). — L'o.-amidodiphényle, chauffé dans un tube à combustion sur de la chaux au rouge sombre, fournit en grande quantité du carbazol, d'après l'équation suivante :



La diphényline donne, dans des conditions analogues, de l'amidocarbazol



Cet amidocarbazol cristallise dans l'eau en petites aiguilles fusibles à 238°. E. E.

Sur la cytisine ; **K. BUCHKA** et **A. MAGALHAÈS** (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 253-260). — Les auteurs préparent la cytisine par le procédé suivant : on pulvérise les graines de cytise, on les épuise par l'acide chlorhydrique faible ; on concentre la solution, on l'alcalinise et on l'épuise par le chloroforme : celui-ci abandonne par distillation la cytisine cristallisée ; on purifie par

quelques cristallisations dans l'alcool absolu. Le rendement est de 3 0/0 de la graine employée.

La cytisine forme de grands cristaux incolores, rectangulaires, fusibles à 156°, sublimables, très solubles dans l'eau, l'alcool, le benzène, le chloroforme, moins solubles dans l'éther, l'acétone, l'alcool amylique, insolubles dans le sulfure de carbone, la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. L'analyse et la détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique lui assignent la formule $C^{11}H^{14}Az^2O$.

Le *monochlorhydrate* $C^{11}H^{14}Az^2O.HCl$ cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, clinorhombiques, paraissant contenir une demi-molécule d'alcool ; il est efflorescent et se transforme par la dessiccation en une poudre blanche, amorphe, qui se décompose sans fondre à une température élevée.

Le *dichlorhydrate* $C^{11}H^{14}Az^2O.2HCl + 2,5H^2O$ forme de petits cristaux incolores : on l'obtient en dissolvant la base dans un excès d'acide.

Chacun de ces chlorhydrates fournit un chloroplatinate. Le premier sel cristallise en aiguilles ou en lamelles d'un jaune clair renfermant $(C^{11}H^{14}Az^2O.HCl)^2PtClCl^4 + 2H^2O$.

Le second a pour formule $C^{11}H^{14}Az^2O.2HCl.PtCl^4 + 2,5H^2O$.

Le *chloraurate* $C^{11}H^{14}Az^2O.HCl.AuCl^3$ fond à 213°.

Le *chlorozincate* $C^{11}H^{14}Az^2O.2HCl.ZnCl^2$ forme de petits cristaux incolores, très solubles dans l'eau.

Soumise à la distillation sèche avec de la soude caustique, la cytisine donne un produit huileux dont l'odeur est à la fois pyrrolique, pyridique et quinoléique ; les auteurs ont pu y caractériser le pyrrol et en isoler une base bouillant entre 200 et 250°.

L'oxydation par le permanganate fournit un acide sirupeux et insoluble dans l'éther. AD. F.

BIBLIOGRAPHIE.

Théories et symboles des alchimistes.

Tous les chimistes qui s'intéressent à l'histoire de leur science, après avoir remonté la filiation des découvertes chimiques depuis notre temps jusqu'à la fin du seizième siècle se sont vus arrêtés en arrivant à cette époque. C'est qu'ils passaient à l'alchimie et

que les traités alchimiques sont inintelligibles pour nous, tant à cause des obscurités de langage, que des théories spéciales; et pourtant on ne peut nier que les alchimistes ne fussent de vrais savants, leurs découvertes parlent éloquemment en leur faveur, ils connaissaient parfaitement leur chimie minérale, surtout les métaux; en chimie organique même ils avaient fait de nombreuses découvertes. Basile Valentin préparait l'acide acétique en décomposant par la chaleur l'acétate de cuivre, Blaise de Vigenère avait obtenu le premier l'acide benzoïque et son procédé est encore en usage dans les laboratoires. Il faut citer encore Paracelse et Glauber ou Van Helmont qui étudia les gaz bien avant Boyle et Fludd.

Il est à croire que du jour où l'on pourra comprendre les traités d'alchimie, on y retrouvera avec étonnement bien des composés que nous croyons avoir été découverts dans des temps plus rapprochés de nous.

Le travail de M. Poisson répond à ce desideratum. Dans son ouvrage *Théories et Symboles des alchimistes*, on trouve exposées avec clarté les théories hermétiques en vogue au moyen âge. Elles sont expliquées et analysées systématiquement en elles-mêmes et dans leurs applications à la pratique. Dans la seconde partie, nous trouvons la clef du Grand Œuvre, cette mystérieuse opération qui a certainement intrigué plus d'un chimiste. Il résulte des recherches de l'auteur que la prétendue pierre philosophale était un mélange de sels d'or et d'argent, d'où il suit que l'or alchimique ne pouvait être qu'un alliage, mais les procédés analytiques étant au moyen âge assez imparfaits, on conçoit que l'erreur alchimique se soit maintenue si longtemps. La partie la plus curieuse de cette seconde partie est l'explication des symboles dont les alchimistes se servaient pour cacher leur science aux yeux des profanes; un grand nombre de ces symboles ont été reproduits par la galvanoglypie dans le corps de l'ouvrage avec un soin particulier. En résumé, cette œuvre est un guide précieux pour tous ceux qui étudient l'histoire de la chimie; ils pourront désormais, dépassant la Renaissance, s'enfoncer dans le Moyen Age et remonter jusqu'aux fondateurs de la science, les alchimistes grecs, dont les travaux ont été si magistralement exposés par M. Berthelot.

Le Gerant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 28.6.91.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

G. CHANCEL

PAR

M. R. DE FORCRAND

Dans les derniers jours du mois de juillet 1890, une nouvelle se répandait qui causait une profonde et pénible impression parmi le monde universitaire de Montpellier. On annonçait que M. le recteur Chancel, désireux de se décharger du lourd fardeau que lui imposaient ses fonctions, avait manifesté l'intention de se retirer et prié M. le ministre de l'instruction publique de désigner immédiatement un administrateur provisoire pour l'expédition des affaires urgentes. On ajoutait que notre recteur, fatigué par l'âge et par la maladie, ne croyait pas pouvoir conserver plus longtemps une aussi lourde tâche, que des incidents récents semblaient devoir rendre plus difficile encore dans l'avenir.

Si cette nouvelle attrista tous ceux qui l'avaient pour chef dans l'académie de Montpellier, et tous ceux qui avaient eu le bonheur d'apprécier les grandes qualités de cœur de l'homme et les mérites incontestés du savant qui nous dirigeait, elle dut affecter davantage ses nombreux collaborateurs, qui, pour l'avoir vu de plus près, savaient avec quel dévouement il se sacrifiait volontiers pour les intérêts de l'enseignement et pour l'avenir de cette université de Montpellier, qu'il personnifiait si complètement et qu'il aurait voulu, avant la fin de sa carrière, voir officiellement reconstituée. Nous sentions tous qu'après avoir illustré pendant trente années une de nos chaires, après avoir depuis 1879 dirigé notre administration universitaire, après surtout les fêtes jubilaires du mois de mai 1890, qu'il avait présidées avec une grande

autorité, il ne devait pas considérer son rôle comme terminé, et que si, brusquement, à la veille de l'arrivée au port, il renonçait au gouvernail, il fallait qu'il eût été déterminé par des raisons, hélas! plus pressantes que la fatigue apportée par quelques années d'administration. Et d'ailleurs, il savait bien pouvoir compter sur le concours de tous, au cas où ses forces n'eussent plus été suffisantes pour lui permettre de supporter seul toutes les préoccupations inhérentes à ces hautes fonctions.

Ce sentiment et ces craintes furent malheureusement bien vite justifiés ; deux ou trois jours plus tard on apprenait que son état de santé empirait, et le mardi 5 août, à 4 heures du soir, notre ville tout entière était en deuil. La mort venait de nous enlever celui que nous étions habitués à vénérer, et il ne restait plus qu'à lui rendre les derniers devoirs. Le jeudi 7 août, ses funérailles solennelles eurent lieu au milieu de cette même cité universitaire qui, deux mois auparavant, l'avait vu, à la tête des représentants des universités étrangères et françaises, présider à de grandes fêtes pacifiques que notre pays ne connaissait pas encore.

D'autres ont loué ses talents d'administrateur et rappelé quelle part il a prise à la création et au développement du grand mouvement scientifique qui s'est produit à Montpellier depuis une vingtaine d'années et qui est près d'aboutir à la reconstitution dans cette ville d'un grand centre d'enseignement. Mais il importe de dire que s'il fut désigné pour diriger ce puissant courant de décentralisation universitaire, il le dut à l'éclat de ses grandes découvertes. Lorsqu'en 1879 le regretté Albert Dumont eut à choisir un chef à l'académie de Montpellier, qu'il avait lui-même administrée, il n'en trouva pas de plus digne, pour remplir les fonctions rectorales, que le doyen et professeur de chimie de la Faculté des sciences; et ce choix fut ratifié par tous ceux qui savaient de quelle estime jouissaient, en France et à l'étranger, les remarquables recherches qui ont fait de Chancel le digne successeur de Balard et de Gerhardt.

C'est cette gloire scientifique que je voudrais rappeler ici, pour payer un juste tribut d'hommages à l'un de nos plus grands chimistes.

Chancel (Gustave-Charles-Bonaventure), né à Loriol (Drôme), le 18 janvier 1822, était fils d'un ancien capitaine d'artillerie et neveu du général Chancel qui s'est illustré à la défense d'Huningue en 1815.

Après avoir terminé ses études au collège Charlemagne, il

devint élève de l'École centrale de Paris, puis il fut admis, en 1843, dans le laboratoire de Pelouze, où il entreprit immédiatement d'importants travaux sur les dérivés de l'acide butyrique.

Son premier mémoire présenté à l'Académie des sciences est du 20 mai 1844. Une année plus tard (30 juillet 1845), ses recherches sur l'acide butyrique étaient insérées dans le *Recueil des savants étrangers*, à la suite d'un rapport très élogieux de Dumas, Regnault et Pelouze. Cependant, ce ne fut que le 15 novembre 1846 que Chancel put obtenir le modeste emploi d'aide de chimie à l'École des mines. Il le conserva jusqu'au 1er juin 1848, époque à laquelle il reçut le grand honneur de suppléer Gerhardt dans sa chaire de chimie de la Faculté des sciences de Montpellier. Il venait d'être reçu docteur à la Faculté des sciences de Paris (17 avril 1848). C'était le temps des grandes découvertes de Gerhardt; il publiait ses mémoires de chimie organique et ses ouvrages de théorie chimique, et étonnait le monde scientifique par la hardiesse de ses idées et l'originalité de sa méthode. Ces travaux de Gerhardt, Chancel les connaissait, aussi bien que ceux de Laurent, alors fixé à Paris. Il y eut à cette époque des relations très suivies entre ces trois chimistes, comme en témoigne la correspondance de Gerhardt et de Chancel, de 1848 à 1856. Gerhardt confiait à son ami non seulement ses projets d'avenir, ses programmes d'expériences, ses idées théoriques, mais aussi ses peines et ses découragements; novateur hardi, il déchainait un nouvel orage à chaque publication nouvelle, et ces attaques augmentaient son ardeur et aussi son désir de répondre par de nouvelles séries d'expériences aux objections qui l'accablaient; et puis, disait-il, « les ressources que m'offre ma situation de professeur à Montpellier sont insuffisantes pour exécuter tous les travaux nécessaires à la vérification et à la consolidation de mes théories ». Cette idée surtout frappait l'esprit de Gerhardt, et, dans le mois d'avril 1848, ce fut pour lui une conviction qu'il ne pouvait continuer ses travaux à Montpellier et que l'atmosphère de Paris lui était indispensable. Il demanda et obtint un congé, pressa Chancel de soutenir sa thèse de doctorat, et le fit charger de sa suppléance pendant deux années.

Tout autre que Chancel eût hésité à accepter un si grand fardeau; il se montra cependant, dès les premiers mois, digne du maître qu'il remplaçait. Aussi, lorsqu'en 1851 Gerhardt abandonna complètement sa chaire, Chancel la conserva comme chargé du cours, et en devint professeur titulaire le 23 février 1852.

A partir de cette époque, tout en poursuivant, en collaboration

avec Gerhardt et Laurent, d'importants travaux de chimie organique, Chancel fut un peu détourné de ses études favorites par les recherches qu'il entreprit dans le domaine de la chimie analytique et de la science appliquée. Il fit paraître successivement des ouvrages d'analyse chimique et un grand nombre de mémoires sur des questions d'analyse encore obscures et qu'il crut de son devoir d'élucider pour maintenir son enseignement pratique au niveau de ses leçons magistrales. Dans celles-ci on retrouvait la largeur de vues de Gerhardt; dans l'enseignement pratique on admirait la précision consciencieuse qui était un des caractères de l'esprit de Chancel.

Quelques privilégiés eurent le bonheur de suivre de plus près les conseils du maître, qui acceptait avec joie de les guider dans la préparation de leurs travaux et partageait avec eux le modeste laboratoire et les ressources, plus modestes encore, qui constituaient la dotation de sa chaire. Pour nous, qui disposons aujourd'hui de locaux vastes et bien aménagés, où tout est combiné pour rendre le travail agréable et faciliter les recherches, nous éprouvons un vif sentiment d'admiration en voyant ce laboratoire composé de deux ou trois pièces humides, où Chancel et ses élèves menaient de front tous leurs travaux : enseignement, recherches, analyses industrielles. L'ensemble avait à peine 100 mètres carrés, en deux étages reliés par un escalier étroit et obscur. Ce fut au prix de démarches pénibles que Chancel obtint une première fois une nouvelle surface de 40 mètres carrés, conquise sur une école primaire, où il installa immédiatement ses balances et ses instruments de précision. Puis il lui en fallut de nouvelles pour disposer des quelques centaines de francs nécessaires pour couvrir d'un modeste plancher de sapin le sol inégal et humide de ses laboratoires. Il avait pour ce plancher une affection particulière comme il arrive pour les objets qu'on a longtemps désirés, et quelques mois avant sa mort, il aimait à raconter avec quelle peine il avait obtenu le crédit qui lui était nécessaire pour assainir les quelques pièces où se passaient ses journées.

Et ses journées de travail étaient longues; souvent il lui arrivait de s'y oublier pour terminer une expérience qui le captivait et dont la durée se prolongeait au delà de ce qu'il avait prévu. Et sa surprise étant grande lorsqu'on venait l'avertir que depuis longtemps l'heure du repos avait sonné.

Il appartenait à cette génération de chimistes qui, dans leurs premières années d'études, étaient encore privés des ressources du gaz d'éclairage employé comme procédé de chauffage. Dès que

ce nouveau moyen de travail fut mis à sa disposition, il en comprit tous les avantages, et s'attacha à en rendre bien vite l'usage plus commode en perfectionnant les premiers appareils qui permettaient de l'utiliser. En collaboration avec un de ses meilleurs élèves et amis, M. Diacon, aujourd'hui directeur de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier, il chercha les moyens de substituer complètement le gaz au charbon de bois, en s'accommodant des conditions onéreuses et de la très faible pression que lui fournissait l'usine à gaz de Montpellier pendant les premières années. Dans ce travail, dont on ne comprend aujourd'hui toute l'importance qu'en se reportant par la pensée à cette époque, où l'usage du gaz comme combustible de laboratoire était à peine connu, on retrouve cet esprit ingénieux et fécond, habile à tourner les difficultés et à se contenter des conditions matérielles les plus imparfaites, qu'il n'est pas rare de remarquer chez les plus grands esprits, et qui caractérisent Chancel.

Les problèmes de la chimie appliquée l'occupèrent aussi pendant cette même période. D'abord il considéra comme un devoir de sa situation, dans cette région viticole qui devenait son pays d'adoption, de prêter son concours aux agriculteurs et aux commerçants, qui venaient faire appel aussi bien à la conscience éclairée de l'homme qu'au talent d'analyste et à la compétence bien connue du savant. Puis ses préoccupations, acceptées au début comme une obligation de sa charge, devinrent un sujet d'études assez puissant pour captiver son esprit, et pour éveiller en lui le désir d'élucider, par des méthodes rigoureuses et scientifiques, un grand nombre de points encore obscurs.

La question du plâtrage des vins fut de celles qui l'occupèrent le plus longtemps. Il entreprit des essais dans le but de rechercher si réellement cette pratique était nécessaire, et jusqu'à quel point elle était inoffensive. Il eut l'occasion d'en rendre compte à la Société d'agriculture et au Conseil d'hygiène de l'Hérault, et fut un des premiers à montrer la nécessité du plâtrage pour certains vins méridionaux, et sa parfaite innocuité dans des limites raisonnables. Trente années se sont écoulées depuis ces recherches, et cette question a été et est encore constamment discutée et réglementée en des sens différents. Les viticulteurs du midi de la France, quelle que soit la solution définitive qui intervienne, auront toujours dans les travaux et conclusions de Chancel l'avis éclairé de la science, et ils y puiseront leurs plus puissants arguments.

Sa compétence spéciale sur la composition des vins et son habi-

leté, aussi bien que sa conscience scrupuleuse comme analyste, lui valurent l'honneur et la charge d'être associé en 1874 à trois de nos grands chimistes, Balard, Pasteur et Wurtz, pour une expertise importante. Il s'agissait, à propos du procès Manheimer-Guerre porté devant le tribunal de Montpellier, d'examiner quelles devaient être les méthodes à employer pour rechercher les falsifications, et de fixer des règles précises. Leur rapport fait encore autorité aujourd'hui dans tous les cas analogues.

Ces recherches et des travaux si divers ne l'écartaient pas de ses devoirs de professeur. Toujours au courant des découvertes chimiques qui se succédaient, vers 1860, avec une étonnante rapidité, sous l'influence de Dumas, de Wurtz, de Sainte-Claire Deville, de Berthelot, il savait, avec une rare perspicacité, distinguer immédiatement les résultats les plus féconds pour en faire aussitôt profiter son auditoire. Aussi, lorsqu'en 1865 la nomination de Gervais à la Sorbonne rendit vacant le poste de doyen de la Faculté des sciences de Montpellier, le ministre de l'instruction publique porta son choix sur Chancel, et lui confia le décanat le 29 juin 1865.

Les fonctions de doyen de la Faculté des sciences apportaient avec elles le privilège du logement au Jardin des plantes, dans un pavillon appartenant à la Ville et dépendant de ce jardin. Chancel s'y installa avec sa famille composée de quatre enfants nés de son mariage avec Mlle Adeline de Pirch (15 mai 1848). Dans cette existence interne, il se montrait ce qu'il était au dehors et tel qu'on le voyait dans son laboratoire au milieu de ses élèves. Après la jouissance d'être parmi les siens, ses délassements préférés étaient la musique, qu'il appréciait en connaisseur, et la passion des beaux livres. Tous ceux qui ont pu entrevoir l'intérieur de cette heureuse famille savent avec quelle bonté le savant la dirigeait, et comprennent quel a dû être le déchirement de ces cœurs aimés au moment de la grande séparation.

Cependant ses travaux scientifiques ne furent presque pas ralentis par la charge nouvelle que lui imposait l'administration de la Faculté des sciences. Déjà, en 1863 et 1869, la section de chimie de l'Académie des sciences le présenta pour une place vacante de correspondant. Mais ce n'est qu'en 1880 qu'il obtint ce titre justement envié, à la suite de nouvelles recherches sur les acides nitrogénés dérivés des acétones, recherches qui complétaient celles qui avaient si brillamment marqué le début de sa carrière.

En 1879, Chancel fut choisi entre tous pour occuper les hautes fonctions de recteur, qu'il conserva jusqu'à sa mort. Nul mieux

que lui ne connaissait cet enseignement supérieur de Montpellier qu'il avait illustré par ses leçons et par ses travaux; aucun autre ne savait aussi bien ses besoins et ne pouvait mieux comprendre ce qu'il était nécessaire de faire pour lui donner une vie nouvelle. Il avait accueilli avec joie l'année dernière l'idée de notre éminent directeur de l'enseignement supérieur de grouper en instituts les chaires semblables des diverses facultés, au lieu de les disperser dans des établissements distincts, et il encourageait ses collaborateurs à faire l'essai de cette organisation nouvelle en France et qui devait assurer à Montpellier le privilège d'être choisi comme siège d'université. Pendant les onze années qu'il occupa cette grande situation, il montra combien il en était digne; sa bienveillance lui attirait le respect et l'estime de tous, et c'est par elle qu'il gouvernait; il était obéi sans avoir jamais voulu rien exiger de ceux qui étaient sous ses ordres. Aussi c'est au milieu d'universels regrets que nous avons déploré sa perte.

Sans doute, pendant cette dernière période de sa vie, les mille préoccupations inséparables des fonctions de recteur devaient le détourner de ses recherches favorites. Et puis l'enseignement de sa chaire passant en d'autres mains, il lui fallut abandonner ce laboratoire créé à grand'peine, conquis pièce par pièce, et cela au moment même où son installation commençait à devenir meilleure, au moment où un budget plus large et plus éclairé permettait de doter nos services et d'assurer à l'enseignement et aux recherches les ressources indispensables. Aussi Chancel ne dut-il quitter qu'à regret ces vieux murs témoins de ses travaux. Il y conserva du moins, et jusqu'au dernier jour, un asile des plus modestes; quelques mètres carrés lui avaient été réservés; c'était plutôt un vestibule qu'un laboratoire, limité par deux portes mal jointes et sans abri contre le froid. Il y avait installé quelques instruments de travail et fait placer des tables et des prises d'eau et de gaz, indispensables pour ses recherches. C'est dans ces conditions que le recteur de Montpellier venait souvent continuer ses travaux scientifiques; des mémoires importants furent préparés dans ce cabinet improvisé, et c'est là qu'on vint lui apporter le titre de membre correspondant de l'Institut de France.

Ce modeste laboratoire ne fut complètement déclassé que pendant les deux ou trois dernières années, la maladie n'ayant plus permis au savant la continuation de ses études. Cependant, jusqu'au dernier jour, il n'avait pas perdu l'espoir de les reprendre dans des conditions meilleures. Je ne puis me souvenir sans une profonde émotion de la première et dernière visite qu'il voulut bien

faire, au mois de juin 1890, aux nouveaux bâtiments de l'Institut de chimie où sont aujourd'hui installés les services de la chaire de Chancel. Avec cette bienveillance qui faisait le fond de son caractère, il examina attentivement les moindres détails de l'organisation nouvelle, alors inachevée; et comme je lui témoignais le désir de l'y voir prochainement reprendre ses recherches de chimie organique, il accepta aussitôt cette idée, et déjà il m'exposa, avec un entrain dont la maladie n'avait point tari la source, le programme des travaux qu'il se proposait de continuer. Hélas! ces illusions furent sans doute le dernier accent de gaieté de notre cher recteur.

Depuis 1879, il ne restait pas seulement attaché à la Faculté des sciences par le modeste asile qu'il y avait conservé. Les règlements universitaires avaient permis que, tout en devenant recteur de l'Académie, il conservât le titre de doyen honoraire de la Faculté des sciences, et parmi tous ceux que sa haute situation lui apporta, celui-ci lui était particulièrement cher. Il aimait à nous le rappeler, et sa constante sollicitude était toujours là pour nous le montrer.

Outre l'Institut de France, qui l'avait nommé membre correspondant de l'Académie des sciences et lui avait décerné la totalité du prix Jecker pour récompenser l'ensemble de ses travaux de chimie organique, un grand nombre de sociétés savantes avaient tenu à se l'attacher comme membre titulaire ou correspondant : l'Académie des sciences et lettres de Montpellier, la Société d'agriculture, le Conseil d'hygiène de l'Hérault, la Société de géographie, l'Association pour l'avancement des sciences, etc. Partout il apportait le concours de sa précieuse collaboration. La Société chimique le comptait aussi depuis longtemps parmi ses membres, et était toujours heureuse d'écouter ses communications lorsqu'il venait à Paris.

Chancel avait été nommé officier de l'Instruction publique le 17 avril 1868, chevalier de la Légion d'honneur le 13 août 1866 et officier du même ordre le 9 juillet 1886. Il était en outre chevalier de la Rose du Brésil depuis le 20 juillet 1872.

Mais les honneurs auxquels il attachait le plus de prix furent ceux qu'il reçut au mois de mai 1890. Les savants étrangers et français, venus à Montpellier pour assister à ces fêtes populaires, n'étaient pas seulement préoccupés de rendre hommage à une de nos plus anciennes universités. Ils étaient heureux aussi de saluer avec respect le grand savant qu'ils trouvaient à sa tête et dont ils connaissaient la renommée. C'est ainsi que nous pûmes un instant voir réunis autour de Chancel, et lui faisant cortège, des hommes

qui s'appellent Helmholtz, Græbe, Franchimont, Hiordtall, de Vry, des membres de l'Institut, des professeurs de la Sorbonne. Mais cette grande satisfaction fut la dernière et comme la suprême récompense d'une vie de lutte et de travail dont il ne reste plus aujourd'hui que le magnifique exemple et le souvenir ineffaçable.

Les travaux scientifiques de Chancel, qu'il convient de dégager et de mettre en lumière, ont porté sur quatre sujets principaux : l'analyse chimique, la chimie appliquée, la chimie minérale et la chimie organique.

ANALYSE CHIMIQUE.

La préoccupation de donner un guide sûr aux élèves qui travaillaient sous sa direction fut la principale raison qui détermina Chancel à publier d'abord un cours élémentaire d'analyse chimique en 1851, puis, quelques années plus tard, un précis d'analyse chimique qualitative et quantitative, en deux volumes. Déjà Gerhardt avait pensé qu'un ouvrage de ce genre était nécessaire; jusqu'à lui, chaque professeur était obligé d'extraire lui-même des traités complets d'analyse chimique les règles fondamentales qui permettent de trouver méthodiquement la composition d'un sel, problème que doivent résoudre les jeunes chimistes dans leurs premières années d'études. Ces traités complets eux-mêmes ne sauraient être mis sans inconvénient entre les mains des débutants, parce que les règles qu'ils contiennent se trouvent noyées dans une infinité de détails, dont la connaissance n'est indispensable qu'à ceux qui sont plus avancés dans la carrière. Si un chimiste exercé peut suivre sans danger les indications de ces ouvrages, un commençant auquel on évite de soumettre les problèmes dans toute leur généralité, auquel on ne propose que des questions très simples, s'y perd le plus souvent. Peu lui importe de connaître la solubilité du sulfate de baryum, si, dans la pratique et dans les conditions ordinaires des analyses, il se comporte comme s'il était absolument insoluble ; peu lui importe aussi de savoir reconnaître et doser des métaux rares, qu'il ne rencontrera jamais dans les combinaisons qui lui seront soumises; ce qu'il lui faut, c'est un guide, à la fois sûr et élémentaire, où les procédés se trouvent non pas tous, mais bien choisis, clairement indiqués et dégagés de tout ce qui peut faire naître le doute et compliquer inutilement la manipulation. C'est dans cet esprit que Gerhardt avait conçu la rédaction d'un

précis d'analyse; mais ses travaux l'en ayant détourné, il ne put que laisser à Chancel le plan général de ce livre, qui fut publié quelques années après le départ du maître. Par un sentiment de délicatesse qui ne surprit aucun de ceux qui le connaissaient, Chancel tint à associer le nom de Gerhardt au sien pour cette publication, cherchant à attribuer tout le mérite à son illustre ami et à revendiquer pour lui seul la responsabilité des imperfections que l'on aurait pu y rencontrer. Le précis d'analyse chimique de Gerhardt et Chancel eut trois éditions françaises; en 1864, MM. Giorgini et Gibertini en ont publié une traduction italienne. Aujourd'hui encore, malgré les progrès faits depuis vingt ans (date de la dernière édition) dans le domaine de la chimie analytique, ce livre se trouve dans toutes les bibliothèques chimiques et sur la table de tous les laboratoires.

On y retrouve la clarté et la précision qui faisaient une partie du succès de l'enseignement de Chancel, et aussi cette qualité précieuse de savoir discerner, parmi les découvertes récentes, celles qui étaient appelées à un grand avenir. Ainsi la seconde édition, datée du 15 novembre 1861, contient déjà un exposé de la méthode spectroscopique imaginée par Kirchhoff et Bunsen quelques mois auparavant, méthode dont il reconnut immédiatement toute la fécondité, comme en témoignent encore les remarquables travaux de spectroscopie entrepris cette année même, dans son laboratoire et sous sa direction, par deux de ses élèves, MM. Diacon et Moitessier.

La rédaction même de ce précis d'analyse dut appeler son attention sur plusieurs points d'analyse encore obscurs et qu'il s'efforça aussitôt d'élucider. C'est ainsi qu'il publia, de 1858 à 1864, des mémoires présentés à l'Académie des sciences, à la réunion des Sociétés savantes et à l'Académie de Montpellier, sur l'emploi des hyposulfites alcalins dans l'analyse, sur la séparation directe du fer et de l'alumine, sur la séparation et le dosage de l'acide phosphorique en présence des bases, sur la séparation de la magnésie d'avec les alcalis, sur la séparation et le dosage de l'acide phosphorique au moyen du nitrate acide de bismuth, sur la détermination de l'acide phosphorique dans les substances naturelles ferrugineuses, sur une réaction analytique du cobalt, sur la séparation du zinc et du cuivre, du plomb et de l'argent, de l'alumine et du sesquioxyde de chrome, sur une nouvelle méthode de dosage du nickel et du cobalt, etc. Cet ensemble de recherches montre combien fut considérable l'influence de Chancel sur le développement et l'enseignement de la chimie analytique.

CHIMIE APPLIQUÉE.

En chimie appliquée, le principal travail de Chancel est son étude sur le plâtrage des vins. Il communiqua le résultat de ses premières recherches à l'Académie des sciences, à la Société d'agriculture et au Conseil d'hygiène de l'Hérault. Elles avaient pour son pays d'adoption une si grande importance que le Conseil général de l'Hérault et la Chambre de commerce de Montpellier l'encouragèrent à les continuer. L'année suivante (1866), il présenta un mémoire détaillé à l'Académie des sciences et lettres de Montpellier, sous ce tire : *Etudes sur la composition des vins et sur les procédés de vinification.* Il y discutait longuement la pratique du plâtrage, et démontrait par des expériences nombreuses que le plâtre clarifie et augmente les chances de conservation du vin, qu'il en élève le degré acidimétrique, en avive la couleur et en assure la stabilité. Le mécanisme de l'action du plâtre y était nettement indiqué; Chancel faisait voir, en outre, qu'elle n'avait pas pour résultat d'augmenter d'une manière sensible la quantité de chaux contenue dans le vin, et que son influence était sans danger dans des limites déterminées.

Il s'occupa aussi de la falsification des vins et de la recherche des matières employées pour en imiter la coloration, et plus tard de la gomme des vins et de son influence sur le dosage du glucose.

Enfin, il publia un mémoire sur la sublimation du soufre et sur l'essai des fleurs de soufre, qui lui valut une récompense de la Société d'encouragement (1857), et un rapport sur les eaux alimentaires de la ville de Béziers.

CHIMIE MINÉRALE.

Ses travaux de chimie minérale ont pour sujets :

L'oxyde de chrome et quelques réactions nouvelles de ce composé; la composition chimique et minéralogique de l'aérolithe de Montréjean, tombé le 9 décembre 1858; les réactions et la génération des acides de la série thionique; les phosphates doubles de nickel et d'ammoniaque, et de cobalt et d'ammoniaque. Plusieurs de ces recherches ont été faites en collaboration avec MM. Diacon et Moitessier.

Il publia, en outre, plusieurs mémoires de physico-chimie, no-

tamment sa méthode expéditive pour la détermination de la densité des gaz, et un travail, fait en collaboration avec M. Martins, sur les phénomènes physiques qui accompagnent la rupture, par la congélation de l'eau, des projectiles creux de divers calibres.

CHIMIE ORGANIQUE.

Mais dans l'œuvre scientifique de Chancel, les travaux dont on vient de donner le résumé ne sont que l'accessoire. On sent qu'il ne leur donnait pas tout son temps et que d'autres études captivaient son esprit. Ami et élève de Gerhardt, plus tard ami et admirateur passionné de Wurtz, il était attiré vers la chimie organique. C'est elle qui lui doit les grandes découvertes, et le nom de Chancel restera toujours attaché à cette grande famille des acétones, à laquelle il consacra la meilleure part de ses études. Presque à lui seul, il fut assez heureux pour créer tout un chapitre de la chimie organique.

Les premiers mémoires sont relatifs à la distillation sèche du butyrate de chaux, aux dérivés chlorés du butyral et à la butyramide. On savait depuis près d'un siècle que la distillation sèche des acétates, notamment de l'acétate de calcium, fournit un composé, d'abord considéré comme un éther et appelé éther pyroacétique, puis désigné sous le nom d'acétone. Dans les mêmes conditions, le butyrate de calcium fournit à Chancel un liquide volatil, la *butyrone*. Il montra aussitôt que la butyrone correspond exactement à l'acétone, et qu'elle est à l'acide butyrique ce que l'acétone est à l'acide acétique.

Dans un second mémoire, il fit connaître le butyral; il annonça ce fait imprévu que ce composé prenait naissance, en même temps que la butyrone, dans la distillation sèche du butyrate de calcium, et aussi qu'il possédait ce caractère particulier d'être oxydé directement par l'acide sulfurique.

Ses études sur les dérivés chlorés du butyral marquaient plusieurs analogies nouvelles entre les deux séries acétique et butyrique. Enfin sa découverte de la butyramide attira aussi l'attention des savants, ce composé étant le premier de la classe des amides que l'on ait obtenu avec un acide volatil analogue à l'acide acétique.

Ces quatre mémoires furent examinés par une commission de l'Académie des sciences, composée de Dumas, Regnault et Pelouze,

et jugés dignes de l'insertion dans le *Recueil des savants étrangers*. Chancel avait alors 23 ans.

Encouragé par ce premier succès, il compléta cette étude en examinant la décomposition par la chaleur du butyrate de cuivre et celle du valérate de baryum, qui lui permit de découvrir la valérone et le valéral. Enfin il relia entre eux tous ces résultats par sa « théorie de la formation et de la constitution des produits pyrogénés », qui le plaça immédiatement au rang de nos grands chimistes.

Depuis longtemps on avait renoncé aux noms d'éther ou d'esprit pyroacétique donnés à l'acétone au commencement de ce siècle, et en 1830 Dumas en avait fait l'analyse. Il avait trouvé que sa composition était la même que celle de l'aldéhyde propionique (ou propylique) bien que les propriétés fussent différentes. Mais sa véritable nature restait inconnue, et la tentative de Kane de rapprocher l'acétone des alcools était restée sans résultat et sans écho. Gerhardt paraît être le seul chimiste qui ait, avant Chancel, formulé une idée juste, sinon précise, sur la constitution des acétones ; dans son *Précis de chimie organique*, il en faisait une classe à part, celle des complications, c'est-à-dire des corps naissant de la métamorphose de deux ou plusieurs molécules, renfermant encore le résidu d'une de ces molécules, et susceptibles, par conséquent, de la régénérer. Cette hypothèse fut transformée par Chancel en la proposition suivante :

« L'acétone d'une série résulte de l'union de l'aldéhyde de cette série avec l'hydrocarbure simple de la série immédiatement inférieure. »

Cette définition si simple explique admirablement les rapports que l'on remarque entre les acétones et les aldéhydes, en même temps que la tendance des acétones à se scinder, lorsqu'on les oxyde, en deux acides de moindre condensation.

Il compléta bientôt cet ensemble par la découverte du butyronitrile et celle de l'acide nitropropionique, aidé, pour ce dernier travail, par la collaboration d'Auguste Laurent. Il put alors présenter ses recherches et sa théorie des acétones comme thèse de doctorat ès sciences à la Faculté des sciences de Paris, le 17 avril 1848.

C'est à ce moment qu'il vint prendre possession de la chaire de Gerhardt à Montpellier. Il y continua sans interruption ses recherches et ses publications, et fit connaître, dès 1849, plusieurs dérivés benzoïques nitrogénés qu'il venait de découvrir, ainsi que la benzone ou benzophénone. Ce composé, qui est l'acétone de

l'acide benzoïque et se prépare aussi par distillation sèche du benzoate de calcium, est la première acétone aromatique que l'on ait obtenue. Quelques mois après, avec la collaboration de Laurent, il examinait l'action de l'acide nitrique sur la benzone et isolait la benzone binitrée, puis celle du sulfhydrate d'ammoniaque sur ce dérivé, qui leur donnait la diamidobenzophénone ou flavine.

Cet ensemble de recherches produisit de grands résultats. La lumière étant faite désormais sur le mode de formation et sur la constitution des acétones, de nombreux savants ont, à la suite de Chancel, abordé l'étude de ces composés. Aidés de sa théorie, ils ont considérablement multiplié les faits, qui ont constamment confirmé les idées qu'il avait émises. Aussi, lorsque trente ans plus tard Chancel reprit l'étude de ces questions pour examiner de plus près les acides nitrogénés dérivés des acétones, qu'il n'avait fait que signaler, il trouva comblées presque toutes les autres lacunes qu'il avait laissées dans l'histoire des acétones. Cependant MM. Friedel, Williamson, Pébal et Freund ne s'étaient pas occupés des acides nitrogénés ou alkylnitreux ; Chancel put donc reprendre et développer cette question de 1878 à 1880.

En réalité il étudia ces composés à trois époques différentes : en 1844 il avait déjà remarqué que l'acide nitrique, agissant sur la butyrone, donnait un acide nitré qu'il avait appelé butyronitrique, mais dont il réservait alors l'examen détaillé. En 1847 il publia, en collaboration avec Laurent, un nouveau mémoire sur ce produit, auquel ils donnèrent le nom d'acide nitropropionique. Enfin, en 1878, Chancel reconnut que ce corps n'avait ni la composition ni les propriétés de l'acide nitropropionique ; il le désigna sous le nom d'acide propylnitreux et établit sa constitution. Il montra que, de la même manière quoique plus difficilement, la propione et même l'acétone donnent des acides éthylnitreux et méthylnitreux, tandis que les acétones mixtes ne fournissent pas la même réaction, les résidus nitreux se fixant sur le radical alcoolique le plus élevé. Ces composés, identiques aux dinitropropane, dinitroéthane, etc., de M. V. Meyer, furent désignés par Chancel sous le nom d'acides alkylnitreux ; il en étudia un grand nombre de sels.

Il remarqua en outre que cette action de l'acide nitrique réussit de la même manière et fournit le même composé nitré, si l'on part non de l'acétone, mais de l'acool secondaire correspondant, à l'exception toutefois de l'alcool isopropylique. Il vérifia ce fait non seulement pour les alcools secondaires de faible condensation en carbone, mais pour le méthylbutylcarbinol de la mannite et le méthylhexylcarbinol de l'huile de ricin. La formation de l'acide alkyl-

nitreux se traduisant par la précipitation de cristaux jaunes prismatiques, lorsqu'on ajoute à sa solution éthérée quelques gouttes de potasse alcoolique, il proposa d'employer cette réaction pour distinguer les alcools secondaires des alcools primaires isomères qui ne la donnent pas et aussi les acétones mixtes des acétones ordinaires de même composition. C'est un des rares procédés que nous possédions pour caractériser ces isoméries très délicates.

A côté de ses recherches sur les acétones, qui seront toujours le grand titre de gloire scientifique de Chancel, on peut citer celles qu'il publia en 1853 sur l'alcool propylique, appelé d'abord propionique.

Les travaux de Thénard, puis ceux de Dumas et de Boullay (1827), avaient bien établi la fonction chimique de l'alcool ordinaire ou éthylique ; l'alcool méthylique avait été caractérisé par Dumas et Peligot, en 1835 ; puis, en 1839, Cahours et surtout, en 1844, Balard avaient montré que l'alcool amylique était un nouveau terme de la même série, d'une condensation en carbone supérieure. Mais entre l'alcool éthylique et l'alcool amylique il existait encore deux lacunes. L'une d'elles fut comblée par Chancel en 1853 et l'autre par Wurtz en 1854, par les découvertes des alcools propylique et isobutylique. Ces faits avaient à cette époque une importance considérable ; il était intéressant de montrer complètes ces séries de composés organiques homologues, pour justifier les prévisions de Gerhardt et de son école et établir les variations de propriétés physiques et les analogies chimiques des corps homologues. Aussi la découverte de l'alcool propylique, extrait pour la première fois par Chancel des résidus de la rectification des esprits de marc, eut-elle un grand retentissement. Quinze années plus tard il compléta cette étude par celle des éthers de cet alcool, et il revint encore plus récemment (1883) sur ce sujet.

L'alcool propylique de Chancel était l'alcool primaire normal ou éthylcarbinol. Il ne lui fut pas donné de découvrir son isomère, l'alcool secondaire ou isopropylique, obtenu en 1855 par M. Berthelot et reproduit en 1862 par M. Friedel au moyen de l'acétone. La modestie de l'homme était si bien à la hauteur de son talent qu'il se réjouit d'apprendre la découverte de son savant ami qui montrait clairement les relations du nouvel alcool avec cette acétone dont il avait lui-même établi la constitution. Il applaudit sans réserve à cette nouvelle conquête de la science, qui confirmait et complétait si heureusement ses idées théoriques et tous ses travaux antérieurs.

Chancel publia encore, dans ces dernières années, en collabo-

ration avec M. Parmentier, des recherches sur les butyrates de calcium, sur la solubilité dans l'eau du sulfure de carbone et du chloroforme, sur le dosage du chloroforme et sur un hydrate cristallisé de chloroforme qu'ils parvinrent à isoler.

Il faudrait, pour être complet, citer encore plusieurs mémoires sur des questions moins importantes. La contraction des solutions de sucre de canne, au moment de l'inversion, l'acide carbanilique et ses dérivés métalliques et éthérés, l'éthérification et la constitution des éthers simples, les éthers oxaliques doubles, les produits sulfurés de l'acide xanthique, les combinaisons de l'acide sulfurique avec les matières organiques (ces dernières recherches en collaboration avec Gerhardt), furent autant de sujets d'étude qui occupèrent ce grand esprit dont l'activité ne se lassait jamais.

Aussi, lorsque les membres de la section de chimie de l'Académie des Sciences eurent à apprécier en 1884 les mérites des candidats au prix Jecker, ils furent unanimes à porter leurs suffrages sur Chancel. Cette année-là, contrairement à un usage qui tend à devenir une règle, le grand prix de chimie organique ne fut pas partagé, et la totalité de cette récompense fut accordée à l'auteur de tant de découvertes de premier ordre. Le rapporteur, Debray, rendit à cette occasion un juste hommage au grand savant que nous venons de perdre. Et ce choix fut immédiatement ratifié par le monde scientifique; il étonna cependant un grand nombre de ses admirateurs, surpris d'apprendre que cette haute distinction ne lui eût pas déjà été accordée depuis bien des années.

La carrière de Chancel fut si bien remplie, elle a apporté à la science des conquêtes si précieuses, qu'il suffit, pour louer sa mémoire, de rappeler ses principales découvertes. La veuve et les enfants qui le pleurent peuvent être fiers du nom qu'il leur a légué, car il est désormais plus étroitement uni à ceux de Balard et de Gerhardt, les deux illustres prédécesseurs de Chancel dans la chaire de chimie de la Faculté des Sciences ; à celui de Gerhardt surtout, son maître et son ami, puisque leurs efforts ont été souvent associés dans une féconde collaboration. Si ces noms sont particulièrement glorieux pour la ville et la Faculté qu'ils ont illustrées, leur éclat illumine aussi toute la science française pendant plus d'un demi-siècle, et il est juste qu'ils vivent éternellement dans notre souvenir.

NOTES, MÉMOIRES ET PUBLICATIONS

De G. CHANCEL

1° *Comptes rendus de l'Académie des sciences.*

1. Recherches concernant l'action de l'ammoniaque sur l'éther butyrique, t. **18**, p. 949.
2. Mémoire sur la butyrone, t. **18**, p. 1023.
3. Recherches sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux, t. **19**, p. 1440.
4. Mémoire sur les dérivés chlorés de l'aldéhyde butyrique, t. **20**, p. 865.
5. Théorie de la formation et de la constitution des produits pyrogénés, t. **20**, p. 1580.
6. Recherches sur l'acide valérique, t. **21**, p. 905.
7. Recherches sur la distillation sèche du butyrate de cuivre, t. **22**, p. 498.
8. Sur les métacétonitrates et sur un nouveau procédé de préparation des nitriles (en commun avec Aug. Laurent), t. **25**, p. 883.
9. Recherches sur la série benzoïque et ses dérivés, t. **28**, p. 83.
10. Recherches sur les composés nitrogénés de la série benzoïque, t. **28**, p. 293.
11. Sur l'acide carbanilique et les carbanilates, t. **28**, p. 422.
12. Sur les éthers carbaniliques de l'alcool et du méthylène, t. **30**, p. 751.
13. Sur l'éthérification et sur une nouvelle classe d'éthers, t. **31**, p. 521.
14. Recherches sur une nouvelle classe d'éthers, t. **32**, p. 587.
15. Recherches sur de nouvelles combinaisons organiques sulfurées, t. **32**, p. 642.
16. Recherches sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec les corps organiques (en commun avec Gerhardt), t. **35**, p. 690.
17. Recherches sur l'alcool propionique, t. **37**, p. 410.
18. Note sur quelques réactions nouvelles de l'oxyde de chrome, t. **43**, p. 927.
19. De l'emploi des hyposulfites dans l'analyse; application à la séparation directe du fer d'avec l'alumine, t. **46**, p. 987.
20. Note sur la composition chimique et minéralogique de l'aérolithe de Montréjean (en commun avec M. Moitessier), t. **48**, p. 267.
21. Même sujet, t. **48**, p. 479.
22. Sur la séparation et le dosage de l'acide phosphorique en présence des bases, t. **49**, p. 997.
23. Sur la séparation de la magnésie d'avec les alcalis, t. **50**, p. 94.
24. Même sujet, t. **50**, p. 416.

25. Sur la détermination de l'acide phosphorique dans les substances naturelles complexes, et particulièrement dans celles qui contiennent du fer, t. **51**, p. 882.
26. Sur la réaction et la génération des acides de la série thionique (en commun avec M. Diacon), t. **56**, p. 710.
27. De l'influence du plâtrage sur la composition des vins, t. **60**, p. 408.
28. Nouvelles recherches sur l'alcool propylique de fermentation, t. **68**, p. 659.
29. Sur les éthers de l'alcool propylique de fermentation, t. **68**, p. 7[illegible]
30. Des phénomènes physiques qui accompagnent la rupture, par la congélation de l'eau, des projectiles creux de divers calibres (en commun avec Martins), t. **70**, p. 1149.
31. Même sujet, t. **70**, p. 1251.
32. Sur la contraction des solutions de sucre de canne, au moment de l'inversion, et sur un nouveau procédé saccharimétrique, t. **74**, p. 376.
33. Sur la gomme du vin et sur son influence sur la détermination du glucose, t. **81**, p. 46.
34. Recherche et détermination des principales matières colorantes employées pour falsifier les vins, t. **84**, p. 348.
35. Recherches sur les acides nitrogénés dérivés des acétones, t. **86**, p. 1405.
36. Même sujet, t. **94**, p. 399.
37. Méthode expéditive pour la détermination de la densité des gaz, t. **94**, p. 626.
38. Nouvelle méthode de synthèse des acides alkylnitreux, t. **95**, p. 1466.
39. Sur quelques réactions du sulfure de carbone et sur la solubilité de ce corps dans l'eau (en commun avec M. Parmentier), t. **99**, p. 892.
40. Sur la détermination d'un cas particulier d'isomérie des acétones, t. **99**, p. 1053.
41. Sur un hydrate de chloroforme (en commun avec M. Parmentier), t. **100**, p. 27.
42. Sur une réaction caractéristique des alcools secondaires, t. **100**, p. 601.
43. Sur la solubilité du sulfure de carbone et sur celle du chloroforme (en commun avec M. Parmentier), t. **100**, p. 773.
44. Sur l'orthobutyrate et sur l'isobutyrate de chaux (en commun avec M. Parmentier), t. **104**, p. 474.
45. Sur la variation de solubilité des corps avec les quantités de chaleur dégagées, t. **104**, p. 881.
46. Sur un procédé de dosage du chloroforme et sur la solubilité de ce corps dans l'eau (en commun avec M. Parmentier), t. **106**, p. 577.

2° *Bulletin de la Société chimique de Paris.*

47. Aérolithe de Montrejean (en commun avec M. Moitessier). *Répertoire de chimie pure,* t. **1**, p. 251.
48. Même sujet. *Ibid.*, t. **1**, p. 295.
49. Séparation et dosage de l'acide phosphorique. *Ibid.*, t. **2**, p. 87.
50. Même sujet. *Ibid.,* t. **2**, p. 115.
51. Séparation de la magnésie d'avec les alcalis. *Ibid.*, t. **2**, p. 117.
52. Séparation et dosage de l'acide phosphorique. *Ibid.*, t. **3**, p. 56.
53. Acides thioniques (en commun avec M. Diacon). *Ibid.*, t. **5**, p. 449.
54. Plâtrage des vins. *Bulletin*, 2e série, t. **4**, p. 236.
55. Alcool propylique de fermentation. *Ibid.*, 2e série, t. **19**, p. 87.
56. Contraction des solutions de sucre et nouveau procédé saccharimétrique. *Ibid.*, 2e série, t. **17**, p. 282.
57. Gomme du vin et son influence sur le dosage du glucose. *Ibid.*, nouv. série, t. **25**, p. 71.
58. Recherche et détermination des principales matières colorantes employées pour falsifier les vins. *Ibid.*, t. **27**, p. 521.
59. Note sur la préparation de l'iodure de propyle. *Ibid.*, nouv. série, t. **39**, p. 648.
60. Acides alkylnitreux et iodure de propyle. *Ibid.*, nouv. série, t. **40**, p. 2.
61. Sur quelques réactions du sulfure de carbone et sur la solubilité de ce corps dans l'eau (en commun avec M. Parmentier). *Ibid.*, nouv. série, t. **43**, p. 610.
62. Sur un hydrate de chloroforme (en commun avec M. Parmentier). *Ibid.*, nouv. série, t. **43**, p. 614.
63. Sur une réaction caractéristique des alcools secondaires. *Ibid.*, nouv. série, t. **43**, p. 614.

3° *Mémoires insérés dans divers recueils scientifiques.*

64. Note sur la formation artificielle d'alcaloïdes oxygénés. *Mémoires de l'Académie de Montpellier*, 1848.
65. Recherches relatives à l'action de l'acide nitrique et du sulfhydrate d'ammoniaque sur la benzophénone (en commun avec Aug. Laurent). *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1849.
66. Considérations sur les systèmes cristallins. *Mémoires de l'Académie de Montpellier*, 1850.
67. Mémoire sur la sublimation du soufre et sur l'essai des fleurs de soufre. *Ibid.*, 1857.
68. Recherches sur les bases du groupe magnésien. *Revue des sociétés savantes*, 1862.
69. Sur une réaction du cobalt. *Ibid.*, 1863.
70. Sur la séparation du zinc et du cuivre. *Ibid.*, 1863.

71. Sur la séparation du plomb et de l'argent. *Ibid.*, 1863.
72. Nouvelle méthode de séparation de l'alumine d'avec le sesquioxyde de chrome. *Mémoires de l'Académie de Montpellier*, 1864.
73. Nouvelle méthode de dosage du nickel et du cobalt. *Ibid.*, 1864.
74. Sur l'innocuité du plâtrage des vins (en commun avec Béranger et Cauvy). *Bulletin de la Société d'agriculture de l'Hérault.*
75. Analyse et composition des vins plâtrés. *Procès-verbaux du Conseil d'hygiène de l'Hérault.*
76. Sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **12**, p. 146.
77. Sur une nouvelle classe d'éthers; éthers composés mixtes. *Ibid.*, 3e série, t. **35**, p. 466.
78. Des phénomènes physiques qui accompagnent la rupture, par la congélation de l'eau, des projectiles creux de divers calibres (en commun avec Ch. Martins). *Ibid.*, 4e série, t. **26**, p. 548.

4° *Publications diverses et ouvrages.*

79. Thèses de chimie et de physique soutenues devant la Faculté des sciences de Paris, pour le grade de docteur ès sciences, 17 avril 1848.
80. Mémoire sur la constitution des composés organiques (en commun avec Ch. Gérhardt), 1851.
81. Cours élémentaire d'analyse chimique. 1 vol. in-12 avec planches, 1851.
82. Gerhardt, sa vie et ses travaux, 1857.
83. Notice sur la vie et les travaux de Viard, 1858.
84. Coup d'œil historique sur l'analyse chimique, 1859.
85. Précis d'analyse chimique. 2 vol. avec figures. Paris.
86. Sur le chauffage au gaz dans les laboratoires de chimie (en commun avec M. E. Diacon), 1861.
87. Rapport sur les eaux alimentaires de la ville de Béziers, 1865.
88. Allocutions prononcées à l'occasion des fêtes du VIe centenaire de l'Université de Montpellier, 1890 :
    1° Allocution de bienvenue aux délégués étrangers ;
    2° Présentation des délégués étrangers à M. le Président de la République ;
    3° Présentation des membres de l'Association des étudiants à M. le Président de la République.
89. Discours prononcé à la cérémonie commémorative du VIe centenaire de l'Université de Montpellier (23 mai 1890).

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

EUGÈNE MELCHIOR PELIGOT

PAR

M. E. JUNGFLEISCH

L'un des maîtres de la chimie française, l'un de ceux qui se sont le plus illustrés par leurs travaux depuis un demi-siècle, Eugène Melchior Peligot, est mort à Paris le 15 avril 1890.

Peu de vies ont été mieux remplies que la sienne, peu d'existences ont mérité davantage le respect, l'admiration et les honneurs dont sa vieillesse a été entourée. Il n'est guère cependant de renommée scientifique qui, plus que celle de Peligot, ait eu à profiter du soin pris par ses collègues ou ses disciples de rappeler ses travaux. Peligot fut en effet un homme d'une rare modestie ; il voulut ignorer l'art de faire valoir son œuvre, de rappeler aux nouveaux venus la part considérable qui lui appartient dans le développement scientifique exceptionnel dû à la génération dont il fit partie. Les faits qu'il a découverts sont connus de tous; quelques-uns ont une importance fondamentale; mais n'a-t-on pas remarqué déjà que les connaissances classiques, les données d'un usage journalier, sont celles dont on oublie le plus aisément de citer l'auteur ? C'est donc pour elles surtout qu'il est utile et équitable de rappeler en toute occasion les noms de ceux à qui nous les devons. Peligot n'a jamais cherché beaucoup à resserrer le lien, parfois trop aisément dénoué, qui attachait son nom à tant de belles découvertes. Il attendait l'avenir avec sécurité.

La Société chimique s'impose le devoir de rappeler ici la vie et les travaux de ceux qui ont cultivé avec succès la science dont elle

s'occupe; cette coutume pieuse la conduit à rendre à la mémoire de Peligot l'hommage qui convient le mieux à un savant aussi éminent que peu empressé à se mettre en évidence.

I

Eugène Peligot naquit à Paris le 24 février 1811.

Son père était originaire du plateau central. Venu jeune à Paris où ses aptitudes et son ardeur au travail devaient trouver un milieu favorable, il parvint à une situation des plus honorables. Au commencement de la Restauration, il fut administrateur des hôpitaux et hospices de la ville de Paris. Homme d'initiative, il chercha vers la même époque à mettre en valeur les eaux sulfureuses d'Enghien ; il découvrit dans cette station une nouvelle source qui porte encore son nom et créa à grands frais l'établissement thermal. La mode ne poussait pas alors chaque année des foules nombreuses vers les stations balnéaires, aussi la fréquentation du nouvel établissement ne se développa-t-elle qu'avec lenteur. Quand vint la révolution de 1830, Enghien fut tout à coup abandonné, et son créateur dut céder la propriété à une banque qui l'avait aidé dans son entreprise. Pour avoir été trop en avance sur son temps, l'auteur de la prospérité actuelle de l'une des plus charmantes localités des environs de Paris vit disparaître sa fortune. Le père de famille ne résista pas à un aussi rude choc; il mourut peu de temps après. Ces circonstances présentent ici un certain intérêt par l'influence qu'elles ont eues sur l'avenir d'Eugène Peligot.

Celui-ci avait achevé ses études au collège Henri IV en 1829. Il était entré aussitôt, avec la première promotion, à l'Ecole centrale des arts et manufactures, que l'initiative privée venait de créer; mais les événements dont il a été parlé, puis la mort de son père, ne lui permirent pas de suivre la carrière qu'il avait d'abord choisie. Il dut quitter l'Ecole centrale. Son passage dans cet établissement avait cependant décidé de son avenir : les leçons à la fois brillantes et solides de J.-B. Dumas, l'un des fondateurs de la nouvelle institution, lui avaient révélé sa vocation. Il sollicita l'appui du maître jeune encore, mais déjà illustre, dont la parole avait éveillé chez lui le goût de la science ; Dumas sut reconnaître ses aptitudes et l'admit aussitôt dans le laboratoire particulier qu'il avait récemment fondé. Ce fut pour l'aspirant chimiste une bonne fortune. Dumas avait le don d'acquérir sur ses élèves une influence considérable; il leur communiquait son propre enthou-

siasme et donnait à ses conseils la forme la plus propre à exciter leur ardeur dans la recherche de l'inconnu. Les jeunes hommes qui fréquentaient alors son laboratoire sont pour la plupart devenus des maîtres ; ils constituaient un milieu des plus favorables au développement d'un esprit avide de savoir.

Un an après, en 1833, à l'âge de vingt-deux ans, Peligot adressa son premier travail à l'Académie des sciences, preuve initiale d'une activité d'esprit que de longues années ne devaient pas épuiser. Quelques mois après ce début, en 1834, forcé dès lors de demander à l'enseignement les ressources qui lui étaient nécessaires, il rentrait à cette Ecole centrale des arts et manufactures qu'il avait dû abandonner comme élève : le conseil de l'Ecole lui confiait la répétition du cours de chimie professé par Dumas. Deux ans plus tard, les qualités qu'il avait montrées comme répétiteur portaient le même conseil à le nommer à 25 ans titulaire de la chaire de chimie que Dumas venait d'abandonner. Vers la même époque, il devenait répétiteur de chimie à l'Ecole polytechnique. Ces occupations multiples et le soin de l'enseignement important qui lui était confié ne suffisaient pas cependant à satisfaire son ardeur au travail : simultanément, il poursuivait, tantôt seul, tantôt en collaboration avec Dumas, des travaux qui ne devaient pas tarder à illustrer son nom.

Ses découvertes et le succès de ses leçons l'ayant fait désigner pour suppléer Clément Désormes pendant quelques mois au Conservatoire des arts et métiers, il devint peu après, en 1841, à l'âge de trente ans, titulaire de la chaire de Chimie générale appliquée aux arts, chaire qu'il occupa pendant quarante-huit années. Durant un demi-siècle, il rassembla autour de lui un auditoire nombreux, attentif, désireux de s'instruire, auquel il sut toujours parler le langage le mieux approprié. Son enseignement reflétait les qualités du savant consciencieux et honnête, du travailleur infatigable. Se faisant avec sévérité son propre censeur, il préparait ses leçons avec un soin scrupuleux, sa grande modestie le portant à craindre sans cesse de ne pas faire assez bien ; il n'abordait un sujet qu'après l'avoir étudié jusque dans ses moindres détails, de façon à l'exposer avec clarté et simplicité. De nombreuses générations de chimistes industriels lui doivent, pour une bonne part, les connaissances au moyen desquelles ils ont pu renouveler ou perfectionner leurs procédés de fabrication ; son influence indirecte sur le développement de beaucoup d'industries parisiennes, qui dépendent plus ou moins étroitement de la chimie, ne saurait être contestée.

En 1843, l'enseignement de la chimie à l'Ecole centrale devant recevoir plus de développement, la chaire occupée par Peligot fut dédoublée. Il professa à partir de cette époque la chimie analytique, vers laquelle ses recherches le portaient de plus en plus. Il conserva ce cours pendant trente années. Dans le même temps, Peligot fit en outre aux élèves de l'Ecole centrale, pendant quelque temps, des leçons sur une industrie qu'il avait étudiée de très près et qu'il avait contribué grandement à faire progresser, l'industrie de la verrerie. En 1873, chargé d'occupations diverses, et notamment d'un enseignement agricole plus directement en relations avec les travaux auxquels il se consacrait alors, Peligot abandonna son cours d'analyse, sans cesser de s'intéresser à une institution au succès de laquelle il avait largement contribué; en 1875, en effet, il fut nommé membre du Conseil de perfectionnement de l'Ecole centrale des arts et manufactures et il siégea à ce Conseil jusqu'en 1887.

Comme tous les savants qui ont fréquenté Dumas, Peligot fut très attentif à l'intérêt que présente l'étude des êtres vivants; après des travaux consacrés à la chimie théorique puis à la chimie industrielle, il se trouva finalement entraîné vers la chimie agricole. Peut-être sa nomination à l'Académie des sciences, dans la section d'économie rurale, en 1852, a-t-elle contribué à le déterminer à suivre son penchant à cet égard? Toujours est-il qu'à la fondation de l'Institut national agronomique Peligot était particulièrement indiqué, par la nature de ses travaux aussi bien que par sa situation à l'Académie, pour y professer l'analyse chimique appliquée à l'agriculture. Malgré son âge, il accepta cet enseignement et le conserva jusqu'à la fin de sa vie, l'état de sa santé l'ayant contraint, dans les derniers temps seulement, à se faire suppléer.

Bien que ces fonctions diverses aient exigé un labeur considérable, il en est encore un autre qui a absorbé une partie importante du temps de Peligot. En 1846, il était entré en qualité d'essayeur dans l'Administration des monnaies. Depuis lors, il n'a cessé de rendre à cette Administration, à des titres divers, les services les plus éminents et les plus appréciés. Devenu, en 1848, vérificateur des essais, puis administrateur et plus tard directeur du service des essais, il fut, jusqu'en 1887, époque de sa retraite, le véritable chef du laboratoire de la Monnaie. Il ne cessa d'ailleurs jamais d'appartenir à l'Administration des monnaies; nommé directeur honoraire des essais et demeuré membre de la Commission du contrôle de la circulation monétaire, il fut encore, dans l'année de sa mort, chargé du contrôle des essais faits en France

en 1889, ainsi que de la vérification des monnaies françaises et étrangères en circulation dans notre pays.

Pour remplir les devoirs nombreux qu'il s'était imposés, Peligot avait été amené à cultiver les diverses parties de la science et à suivre de très près leur développement. L'érudition ainsi acquise a été l'origine d'un événement qui a exercé sur la direction de son esprit une influence marquée.

En 1845 s'était ouverte, à Vienne, une exposition des produits de l'industrie autrichienne. La première Exposition universelle ne devait avoir lieu que six ans plus tard, et les idées étaient alors encore fort partagées sur les résultats à attendre de ces manifestations. Toutefois, les esprits éclairés comprenaient déjà nettement quels avantages l'industrie française pouvait retirer d'une étude comparative des procédés en usage dans un pays de civilisation avancée, avec lequel les modes de transport usités à cette époque rendaient les relations relativement rares et difficiles. La chambre de commerce de Paris prit l'initiative d'envoyer un délégué à Vienne pour faire une étude de ce genre, et elle confia cette mission au jeune professeur du Conservatoire des arts et métiers. Son espoir ne fut pas déçu. Ce ne fut pas seulement avec son zèle et sa conscience habituels que Peligot s'occupa de sa tâche; frappé lui-même des connaissances qu'il recueillait, non seulement il étudia avec ardeur les produits et les appareils rassemblés à Vienne, mais de plus il visita longuement un grand nombre d'usines en Bohême et en Moravie : fabriques de produits chimiques, verreries, sucreries, papeteries, industries céramiques, établissements métallurgiques, etc., furent pour lui la source de renseignements nombreux. Au grand profit des industriels français, il consigna ses observations dans un rapport adressé, l'année suivante, à la chambre de commerce, et dans diverses publications particulières (1). Cette introduction de Peligot dans le monde industriel a développé singulièrement chez lui le goût des applications de la science; elle marque l'époque à partir de laquelle il a donné à ces applications une attention toujours en éveil.

L'étendue des connaissances de Peligot devait le faire rechercher par les compagnies scientifiques.

Il a été dit déjà que l'Académie des sciences lui avait ouvert ses portes en 1852, dans la section d'économie rurale, où il avait

(1) Rapport présenté à la Chambre de commerce de Paris sur l'Exposition de Vienne [*Bulletin de la Société d'encouragement*, t. 45, p. 245, 291, 414 (1846)].

remplacé de Sylvestre. L'entrée de Peligot dans la section de chimie n'aurait pas été moins justifiée : si ses travaux sur la canne à sucre, sur la betterave, sur la sériciculture, jouissaient dès lors d'une grande notoriété, s'ils avaient intéressé vivement le monde agricole, ses découvertes de chimie pure, en particulier ses recherches sur l'uranium, sur la benzine, sur le chrome et sur l'esprit de bois n'étaient pas moins appréciées des chimistes. Il paraît certain cependant que les motifs, accidentels pourrait-on dire, qui ont placé Peligot dans la section d'économie rurale ont influé indirectement sur la nature des questions à l'étude desquelles il s'est consacré plus tard : les devoirs de sa situation à l'Institut, les occasions offertes, les questions posées, en un mot une foule de circonstances l'ont sollicité à diminuer au profit de la chimie agricole le temps réservé plus largement jusqu'alors à la chimie pure.

En 1862, à la mort de Cadet de Gassicourt, le Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine avait appelé Peligot à siéger parmi ses membres. Peligot se consacra dès lors avec autant d'ardeur que de dévouement à la défense des intérêts de la population du département. Pour énumérer les questions importantes dont il s'est occupé au sein de cette assemblée, il faudrait suivre pas à pas l'industrie parisienne dans sa période de développement la plus remarquable; on peut affirmer cependant, quand on a connaissance des nombreux rapports rédigés par lui, que les fabricants ont dû profiter bien des fois des avis et des conseils qu'il leur prodiguait avec une science profonde et une compétence indiscutable. Parmi les problèmes généraux auxquels il s'est intéressé le plus vivement, je citerai seulement ceux qui se rapportent à la qualité des eaux d'alimentation distribuées dans le département; par son intervention dans les discussions, et plus encore par ses études spéciales, dont tous ses collègues savaient la rigoureuse exactitude, il a contribué pour une grande part à faire adopter les solutions qui semblent prévaloir aujourd'hui.

La Société d'encouragement pour l'industrie nationale est encore l'une des compagnies dont Peligot suivit le plus assidument les séances. Il y est entré fort jeune. En 1835, il était membre de son conseil d'administration. Nommé secrétaire adjoint de ce conseil en 1847 et secrétaire titulaire en 1874, il contribua largement à l'intérêt des séances par le soin qu'il apportait, en dépouillant la correspondance, à donner l'analyse claire et précise des inventions et des découvertes communiquées à la Société. De même que Dumas fut, en fait sinon en titre, le président perpé-

tuel de cette Société, de même Peligot en fut le secrétaire perpétuel : il siégea à son bureau pendant 43 ans. Lorsque, dans les derniers mois de sa vie, il voulut résigner des fonctions devenues trop lourdes, il fut nommé, à l'unanimité, secrétaire honoraire. Le *Bulletin de la Société d'encouragement* ne contient pas moins d'une soixantaine d'articles signés de lui.

Le rôle important rempli par Peligot à la Société d'encouragement a porté préjudice à celui qu'il aurait pu remplir au sein de la Société chimique. La simultanéité fréquente des séances des deux sociétés le retenait auprès de celle qu'il avait contribué à développer, de celle dont on a pu dire qu'il est resté la tradition vivante. Toutefois, il s'intéressait vivement aux travaux des jeunes chimistes français, et depuis 1862, c'est-à-dire depuis une époque peu éloignée de l'origine, il appartenait à la Société chimique.

En 1870, Peligot avait été nommé membre de la Société nationale d'agriculture. Après la mort de Balard, la Société française de photographie l'avait choisi pour président. Etc.

Quant aux nombreuses distinctions honorifiques qui sont venues trouver Peligot, elles ont été celles que devait recevoir un savant de cette valeur. Il ne semble pas utile de les énumérer, la manière dont un pays s'est acquitté de sa dette à l'égard d'un homme qui l'a servi avec éclat ne pouvant ajouter au mérite de celui-ci. Il vaut mieux nous arrêter aux travaux et aux découvertes qui les ont provoquées.

II

Le premier travail de Peligot a été publié le 4 mars 1833, sous le titre : *Mémoire sur les combinaisons de l'acide chromique avec les chlorures métalliques* (1). Il a fait connaître une série de combinaisons nouvelles, fort intéressantes, dont le type est le bichromate de chlorure de potassium. Ce composé curieux, résultant de l'union d'un sel saturé, tel que le chlorure de potassium, avec l'acide chromique, s'obtient aisément en traitant le bichromate de potasse par l'acide chlorhydrique en excès. L'eau pure le détruit ; employée en petite quantité, elle enlève l'acide chromique et laisse un résidu blanc de chlorure de potassium ; en plus grande abondance, elle dissout le tout et la liqueur évaporée régénère le bichromate de potasse. Additionnée d'acide chlorhydrique, l'eau n'altère plus la combinaison. En un mot, la présence ou l'absence de l'acide chlorhydrique détermine la formation ou la destruction

(1) *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. 52, p. 267 (1833).

du bichromate de chlorure de potassium. C'était un exemple bien observé, et ils étaient rares à cette époque, de ces réactions qui changent de sens avec les proportions des réactifs mis en présence, réactions dont l'étude a été développée beaucoup dans ces dernières années.

Le chrome, objet de cet heureux début, a fourni plus tard à Peligot la matière d'autres travaux plus importants (1).

En premier lieu, il faut signaler la découverte d'une nouvelle classe de sels de chrome, les sels de protoxyde. Le premier de ces sels, le protochlorure de chrome, résulte de la réduction du sesquichlorure de chrome Cr^2Cl^3 par l'hydrogène, à la température du rouge; le tiers du chlore se dégage sous forme d'acide chlorhydrique. Tandis que le sesquichlorure est violet et insoluble dans l'eau, le protochlorure est incolore, très soluble dans l'eau, avec laquelle il forme une liqueur bleue, fort oxydable à l'air; cette oxydation engendre un oxychlorure de chrome Cr^2Cl^2O et la liqueur devient verte.

Ce protochlorure de chrome possède des propriétés remarquables. Sa dissolution est un réducteur des plus énergiques: ajoutée à un sel d'étain, elle précipite l'étain; elle réduit l'or des sels d'or. Elle n'est pas moins active sur les matières organiques: c'est ainsi, comme on l'a vu depuis, qu'elle dissout l'alizarine en formant une liqueur incolore, susceptible de régénérer l'alizarine par oxydation; elle transforme de même l'indigo bleu en indigo blanc, que l'oxygène de l'air peut changer de nouveau en indigo bleu. Ces propriétés établissent l'intérêt qui s'attache à la découverte des sels de protoxyde de chrome; elles ont donné lieu récemment à diverses applications en teinture. D'ailleurs, le protoxyde de chrome correspondant à ce protochlorure est tellement réducteur qu'on ne peut l'isoler : dès qu'on le met en liberté, en traitant la solution de protochlorure par la potasse, il décompose l'eau, même à froid; il se change ainsi en un composé brun, l'oxyde salin hydraté, tandis que de l'hydrogène se dégage.

(1) Sur un nouvel oxyde de chrome [*Comptes rendus*, t. **19**, p. 609 (1844)]. — Recherches sur le chrome [*Comptes rendus*, t. **19**, p. 734 (1844), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **12**, p. 528]. — Sur la composition du sesquichlorure de chrome [*Comptes rendus*, t. **20**, p. 1187 (1845), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **14**, p. 205]. — Sur les chlorures de chrome [*Comptes rendus*, t. **21**, p. 74 (1845), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **16**, p. 294]. — Note sur la composition des fers chromés *Comptes rendus*, t. **67**, p. 871 (1868), et *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **16**, p. 100].

Parmi les propriétés du protochlorure, l'une de celles qui ont le plus frappé à l'origine est l'action exercée sur le sesquichlorure de chrome anhydre. Ce dernier sel, insoluble dans l'eau, devient soluble en présence du protochlorure et forme une dissolution verte, contenant son hydrate; une trace de protochlorure, un quarante-millième, suffit pour provoquer la dissolution. La même propriété a été reconnue depuis chez différents sels.

Le sesquichlorure de chrome a été lui-même, de la part de Peligot, l'objet de plusieurs observations méritant d'être rappelées. Ce corps, à l'état hydraté, prend deux formes différentes : il est vert ou violet. Or, tandis que les chlorures métalliques, au contact de l'azotate d'argent, cèdent tout leur chlore pour former du chlorure d'argent, le sesquichlorure de chrome vert n'en cède que les deux tiers; il se conduit comme le chlorhydrate d'un oxychlorure, dans lequel oxychlorure le chlore serait plus ou moins dissimulé, comme il l'est dans une combinaison organique chlorée, dans un éther chlorhydrique par exemple.

Au cours de ce travail, a été préparé l'acétate de protoxyde de chrome, sel formant des jolis cristaux rouges, brillants, fort altérables à l'air, surtout en présence de l'eau. Or l'analyse de cet acétate, exécutée un grand nombre de fois, avec des soins minutieux, et aussi avec l'habileté dont Peligot devait donner plus tard tant de preuves, a permis de reconnaître une erreur considérable dans le poids équivalent du chrome adopté jusqu'alors, d'après les travaux de l'illustre Berzelius. Par une méthode dont le jeune chimiste français parvint à dénoncer les défauts, Berzelius avait établi pour ce poids rapporté à l'oxygène le nombre 351,8; Peligot montra que le chiffre vrai est beaucoup plus faible et égal à 328 seulement. Ses données ont été confirmées depuis par de nombreux expérimentateurs.

Il est un autre métal dont l'étude a été plus fructueuse encore pour Peligot. C'est l'uranium (1).

(1) Recherches sur le poids atomique de l'uranium [*Comptes rendus*, t. **12**, p. 735 (1841)]. — Recherches sur l'uranium [*Comptes rendus*, t. **13**, p. 417 (1841)]. — Recherches sur l'uranium (2e mémoire) [*Comptes rendus*, t. **14**, p. 714 (1842), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **5**, p. 5]. — Recherches sur l'uranium (3e mémoire) [*Comptes rendus*, t. **18**, p. 682 (1844), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **12**, p. 549]. — Sur le poids atomique de l'uranium [*Comptes rendus*, t. **22**, p. 487 (1846), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **20**, p. 329]. — Note sur la préparation de l'uranium [*Comptes rendus*, t. **42**, p. 73 (1856)]. — Sur la préparation de l'uranium [*Comptes rendus*, t. **67**, p. 507 (1868), et *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **17**, p. 368].

En 1789, Klaproth a reconnu que la pechblende, minéral regardé jusqu'alors comme zincifère et présentant quelque peu l'apparence de la poix, est essentiellement formé par l'oxyde d'un corps nouveau. On retrouva par la suite ce même corps nouveau dans plusieurs autres minéraux et on le considéra comme un métal auquel on donna le nom d'*urane*. En 1842, dans un travail dont on ne saurait exagérer l'importance, Peligot montra que Klaproth, Arfvedson, Berzelius et tous ceux qui avaient étudié l'urane jusqu'alors s'étaient complètement mépris sur la nature de ce corps. Tandis que Berzelius obtenait l'urane par la simple calcination de son oxalate et déclarait que ce métal est l'un des plus faciles à isoler, Peligot prouvait que le soi-disant métal, l'urane, est en réalité un protoxyde métallique. En décomposant cet oxyde, il parvenait à isoler le véritable métal qu'il nommait *uranium*. Ce dernier est malléable, un peu moins dur que l'acier, d'une couleur intermédiaire entre le fer et le nickel ; sa densité 18,4 fait de lui le métal le plus lourd après l'or et les métaux du platine. Cette découverte bouleversait toute l'histoire des composés de l'urane. Elle conduisait à reconnaître que l'uranium forme deux classes de sels : 1° les sels uraneux, dérivés d'un protoxyde, c'est-à-dire de l'ancien urane métallique, et caractérisés par leur coloration verte ; 2° les sels uraniques, dérivés d'un peroxyde ou sesquioxyde, c'est-à-dire de l'ancien oxyde d'urane, et caractérisés par leur coloration jaune. Chose remarquable, ces derniers sels n'obéissent pas aux lois générales de la composition des sels de sesquioxyde, ils sont saturés alors qu'ils ne contiennent qu'un seul équivalent d'acide, le sesquioxyde d'urane s'y conduisant comme une base monoacide ; en outre, ce même sesquioxyde d'urane s'unit aux bases pour former des sels, les uranates. Ces anomalies ont conduit Peligot à envisager les sels uraniques comme des combinaisons d'un ordre spécial, formées par l'oxyde $(U^2O^2)O$ d'un radical particulier, l'*uranyle* (U^2O^2). La théorie adoptée par lui, après avoir donné lieu dans l'origine à d'ardentes controverses, est généralement usitée aujourd'hui.

Je ne puis faire ici une revue détaillée des nombreux composés de l'uranium dont nous devons à Peligot la connaissance exacte. J'ajouterai cependant que plusieurs de ces composés ont été l'objet d'applications intéressantes.

L'une est la production d'une façon plus régulière, et aussi plus parfaite quant à la beauté du produit, du verre à l'urane que l'on obtenait antérieurement à Baccarat, d'une manière un peu primi-

tive, en introduisant dans la masse vitreuse en fusion un minerai d'urane, l'uranite d'Autun.

L'autre application est la fabrication d'une belle matière jaune, l'un des jaunes d'urane du commerce, l'uranate d'ammoniaque, que l'on prépare au moyen de carbonate double d'uranyle et d'ammoniaque.

Le chiffre trouvé par Peligot pour le poids équivalent de l'uranium, en analysant le chlorure uraneux et l'acétate uranique, ne s'accorde pas avec celui admis par Berzelius ; la différence atteint 6 pour 100. Or, tous les chimistes reconnaissaient alors la juste autorité du célèbre savant suédois, dont la censure, souvent sévère, s'exerçait périodiquement dans un *Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*. Berzelius tenait trop à ses opinions pour ne pas les défendre avec son ardeur accoutumée contre un homme jeune, presque un débutant, avec lequel il s'était déjà trouvé en conflit à propos de l'équivalent du chrome ; les faits et plus encore leurs interprétations lui paraissaient inadmissibles ; aussi le *Rapport annuel* de 1842 contient-il une critique assez vive du travail de Peligot. La théorie de l'uranyle en particulier y est fort mal traitée : « La nouvelle école française de chimie, fait-elle dire à Berzelius, est autant adonnée à des théories extraordinaires, fondées sur des bases incertaines et trop peu éprouvées, que l'ancienne école était circonspecte et profonde (1). » Nous avons vu que les travaux effectués plus tard sur le même sujet n'en ont pas moins donné raison au chimiste français contre son illustre contradicteur.

En somme, ce travail sur l'uranium a une importance capitale. Isolé, il suffirait à mettre son auteur hors de pair.

Les anomalies présentées par le sesquioxyde d'uranium, anomalies qui avaient été l'origine de la théorie de l'uranyle, se reproduisent dans une certaine mesure pour le sesquioxyde d'antimoine ; l'étude des sels d'antimoine s'est ainsi imposée à Peligot (2). Il a vu que l'analogie entre les deux métaux est étroite et que l'hypothèse d'un radical *antimonyle* (Sb^2O^2), se conduisant comme un métal, est avantageuse quand il s'agit de rendre compte des combinaisons du sesquioxyde d'antimoine avec les acides ; elle permet d'expliquer comment le protoxyde d'antimonyle $(Sb^2O^2)O$, ou sesquioxyde d'antimoine, se comporte comme une base monoacide.

Presque à ses débuts, Peligot avait fait sur les sels d'un

(1) Traduction Plantamour, p. 65.

(2) Sur la composition des sels d'antimoine [*Comptes rendus*, t. **23**, p. 709 (1846), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **20**, p. 283].

quatrième métal, le fer, des observations fort intéressantes (1). Les solutions des sels ferreux absorbent le bioxyde d'azote en prenant une coloration brune. Priestley avait cru que ce changement de couleur correspond à un passage du sel ferreux à l'état de sel ferrique. Les observations dont il s'agit ont montré qu'il n'en est rien : la solution ferreuse est régénérée par une simple ébullition qui chasse le bioxyde d'azote. Elles ont établi aussi qu'il se produit, entre le sel et le gaz mis en contact, une combinaison à molécules égales.

Une autre rectification utile doit encore être signalée. Elle porte sur la composition des sels résultant de l'action du plomb sur l'azotate de plomb, sels déjà étudiés par Chevreul (2). Elle démontre que deux de ces combinaisons contiennent, non pas de l'acide azoteux, ainsi qu'on l'avait admis jusqu'alors, mais de l'acide hypoazotique : ce sont des *hypoazotates* ou, comme on a dit depuis, des *nitroso-nitrates*.

Enfin, l'étude de l'action de l'air sur le cuivre en présence de l'ammoniaque a permis à Peligot de reconnaître que la liqueur résultant de cette action renferme de l'acide azoteux, lequel provient de l'oxydation de l'ammoniaque (3). Cette solution présente un intérêt particulier : elle possède la propriété de dissoudre la cellulose, propriété indiquée antérieurement par Schweitzer comme appartenant exclusivement à l'hyposulfate ou au sulfate de cuivre dissous dans un excès d'ammoniaque. Il a été établi en même temps que l'oxyde de cuivre ammoniacal est l'agent de la dissolution de la cellulose et que la présence des sels étrangers diminue singulièrement son activité spéciale. La liqueur en question est ainsi devenue un réactif précieux, mais ce n'est pas sans froisser quelque peu l'équité qu'on lui donne, dans les laboratoires, le nom de *liqueur de Schweitzer*.

Il résulte en outre du même travail que l'hydrate d'oxyde de cuivre bleu turquoise, qui se précipite quand on ajoute beaucoup d'eau au même réactif, donne, lorsqu'on le redissout dans l'ammo-

(1) De l'action du deutoxyde d'azote sur les sels de protoxyde de fer [*Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **54**, p. 17 (1834)].

(2) Recherches sur les sels de plomb formés par les acides de l'azote [*Comptes rendus*, t. **11**, p. 860 (1840), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **2**, p. 87].

(3) Sur les produits qui résultent de l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre [*Comptes rendus*, t. **53**, p. 1102 (1861), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **63**, p. 343. Voir aussi *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **58**, p. 87 (1860)].

niaque, le meilleur des dissolvants de la cellulose. Cet oxyde précipité constitue d'ailleurs une belle couleur bleue, une *cendre bleue*, pour laquelle Peligot a indiqué divers procédés de préparation.

III

Il est deux groupes de travaux sur lesquels il est utile de s'arrêter ici, parce qu'ils sont relatifs à des applications industrielles de certains composés métalliques.

Le premier a la verrerie pour objet (1).

Vers le milieu de ce siècle, la supériorité des verres de Bohême était incontestée. Certaines variétés, en particulier, étaient fort recherchées et défiaient toute imitation. Peligot s'attacha à déterminer leur composition. Il montra ainsi, par exemple, que certain *verre agate*, alors très estimé, n'est autre chose qu'un silicate potassique rendu très riche en silice et par suite très peu fusible et inattaquable par l'eau. C'est ainsi encore qu'il fit connaître la composition du verre usité en Bohême pour la fabrication des verres de miroirs par soufflage.

La verrerie antique lui fournit de même toute une série de données capables d'éclairer fructueusement les verriers d'aujourd'hui; il signala le premier l'absence de chaux dans les verres anciens, absence de chaux qui explique leur facile altérabilité.

Au même point de vue, l'étude des accidents qui se présentent dans la fabrication du verre n'a pas été moins utile que celle des verres normaux. Beaucoup de verres, lorsqu'on les maintient longtemps à une haute température, deviennent opaques, autrement dit *se dévitrifient*. Se fondant sur les analyses qu'il avait faites de diverses matières cristallines, dévitrifiées, recueillies dans les verreries lors de certaines irrégularités survenues pendant la fabrication, Peligot donna l'explication de ces accidents et suggéra les moyens de les éviter. Pour lui, les phénomènes de dévitrification sont dus le plus souvent à la formation, aux dépens des composants du verre, de certains composés définis, d'ordinaire peu riches

(1) Sur la composition de quelques verres fabriqués en Bohême [*Comptes rendus*, t. **22**, p. 547 (1846)]. — Sur de nouveaux procédés de gravure du verre par l'acide fluorhydrique [*Bulletin de la Société d'encouragement*, 2e série, t. **14**, p. 607 (1867)]. — Sur la cristallisation du verre [*Comptes rendus*, t. **78**, p. 386 (1874), et *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. **1**, p. 559]. — De la composition du verre et du cristal chez les anciens [*Comptes rendus* t. **83**, p. 1129 (1876), et *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. **13** p. 271].

en alcalis, qui cristallisent dans la masse ; de plus, et en pratique, le point était fort important à connaître, la présence de la magnésie en quantité notable rend le verre aisément dévitrifiable. Les verriers doivent éviter l'emploi des calcaires magnésiens.

Peligot a résumé, dans un beau volume intitulé : *le Verre*, les connaissances techniques qu'il a acquises par une étude prolongée de l'art du verrier. Le succès de cette publication a montré combien est favorable le jugement porté par les praticiens sur cette partie des travaux de l'éminent chimiste.

Le second groupe de recherches de chimie minérale appliquée, que nous avons à signaler spécialement, a eu pour objet les alliages métalliques. En raison de ses fonctions dans l'Administration des monnaies, Peligot a dû s'attacher particulièrement à étudier les alliages monétaires, les circonstances de leur production et les méthodes à suivre pour leur analyse (1). Ayant examiné les propriétés des alliages de zinc et d'argent ou de zinc et d'or, chargés ou non de cuivre, il s'est déclaré favorable à l'introduction du zinc dans les alliages monétaires. A l'époque où le titre de la monnaie divisionnaire d'argent a été abaissé de $\frac{900}{1000}$ d'argent pur à $\frac{835}{1000}$, il émit l'opinion que le remplacement d'une partie du cuivre par le zinc dans la composition de ces monnaies présenterait certains avantages, notamment aux divers points de vue de la blancheur des pièces, de la facilité de leur fabrication, de leur résistance au frottement et, en même temps, de l'économie. Dans les monnaies d'or également, il recommanda l'introduction du zinc, en se fondant sur des arguments de divers ordres : en dehors des qualités propres données par le zinc à l'alliage, l'addition de ce troisième métal permettrait en particulier de rendre décimaux les poids des monnaies d'or. Une pièce d'or de 20 francs pèse actuellement 6gr,451 ; c'est là un

(1) Sur un moyen d'obtenir certains métaux parfaitement purs [*Comptes rendus*, t. 19, p. 670 (1844)]. — Réponse à une réclamation de priorité faite à ce sujet par M. Jacquelain [*Comptes rendus*, t. 19, p. 924 (1844)]. — Sur un nouveau fourneau à moufle (en commun avec M. Levol) [*Bulletin de la Société d'encouragement*, 2e série, t. 1, p. 430 (1854)]. — Sur les alliages d'argent et de zinc [*Comptes rendus*, t. 58, p. 645 (1864), *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. 3, p. 430, et *Bulletin de la Société d'encouragement*, 2e série, t. 11, p. 291]. — Sur les alliages employés pour la fabrication des monnaies d'or [*Comptes rendus*, t. 76, p. 1441 (1873), et *Bulletin de la Société d'encouragement*, 3e série, t. 1, p. 229]. — Sur la composition des alliages monétaires [*Annales du Conservatoire des arts et métiers*, nouvelle série, t. 1, p. 1 (1889)].

poids qui n'a rien de décimal, mais qui résulte de la quantité d'or fin donnant à la pièce sa valeur réelle; une pièce de 10 grammes, c'est-à-dire de poids décimal, vaudrait 31 francs, si on la frappait avec l'alliage adopté. Comme la valeur des pièces ne doit pas être changée, Peligot pensait qu'il serait préférable de rendre décimal le poids des pièces, lequel est appréciable par tout le monde, sauf à modifier la composition de l'alliage, que quelques spécialistes sont seuls capables de vérifier. Or, l'alliage de cuivre et d'or pouvant former une pièce d'or de 20 francs du poids de 10 grammes, c'est-à-dire l'alliage à $\frac{580}{1000}$, ne présente pas les qualités indispensables à un or monétaire. Il en est autrement d'un semblable alliage dans lequel $\frac{50}{1000}$ à $\frac{70}{1000}$ de cuivre sont remplacés par le même poids de zinc; il présente la couleur et les propriétés physiques de l'or à titre élevé; il permet donc de résoudre la question. Si remarquables et si remarqués qu'aient été les arguments présentés à l'appui de cette proposition, tant de considérations diverses entrent en ligne lorsqu'il s'agit de monnaies, que les pièces d'or de l'Union latine conservent toujours leur ancienne composition.

Dans le même ordre d'idées, je rappellerai encore que Peligot a fait profiter de ses connaissances spéciales des métaux précieux un art dont il a vu les débuts ainsi que l'épanouissement, et auquel il s'est toujours intéressé : la photographie. Il a, en effet, donné aux photographes d'excellentes indications pratiques pour extraire l'or et l'argent des résidus de leurs laboratoires (1).

IV

La nature du premier travail de Peligot nous a fait commencer cet exposé par les découvertes dont les métaux ont été l'objet. La chimie des métalloïdes a fixé fréquemment aussi son attention.

Pratiquant dès l'origine, avec une habileté reconnue de tous, les méthodes les plus délicates et les plus rigoureuses de l'analyse chimique, il s'est livré à de nombreux travaux ayant pour but d'établir la composition des eaux naturelles. Il a fourni ainsi aux hygiénistes, aux industriels et aux agriculteurs des renseignements précieux (2).

(1) Traitement des résidus d'or et d'argent provenant des opérations photographiques [*Bulletin de la Société française de photographie*, t. 7, p. 63 (1861)].

(2) Étude sur la composition des eaux (1re mémoire) [*Comptes rendus*, t. 40,

Procédant de même, quoique dans un autre ordre d'idées, il a déterminé la composition de deux hydrates cristallisés de l'acide phosphorique (1).

Mais c'est surtout avec les composés oxygénés de l'azote que Peligot a obtenu, dans cette partie de la science, ses plus brillants résultats (2).

Il a en premier lieu rectifié l'histoire de l'acide hypoazotique. Dulong avait décrit cet acide hypoazotique comme un liquide non cristallisable, bouillant à + 28°, l'eau, dont il n'avait pu éviter complètement l'intervention, ayant quelque peu altéré son produit. En opérant mieux, en produisant l'hypoazotide au moyen du bioxyde d'azote et d'oxygène très exactement desséchés, Peligot a obtenu le corps pur; il a reconnu que celui-ci bout à + 22° et se solidifie par le froid en formant des cristaux fusibles à — 9°. Il a reconnu de plus que l'hypoazotide traité par l'eau glacée se dédouble en acide azotique et en acide azoteux : ce dernier colore la liqueur en bleu.

Ce sont, à ce qu'il semble, ces premières observations sur les composés oxygénés de l'azote qui ont conduit Peligot à formuler une théorie extrêmement élégante des réactions effectuées pendant la fabrication de l'acide sulfurique (3). Cette théorie est trop classique pour qu'il soit utile de la rappeler ici. Nul ne doute que les réactions sur lesquelles elle est fondée se produisent plus ou moins dans les appareils de l'industrie, mais les spécialistes admettent depuis quelques années qu'elles ne sont pas seules à engendrer l'acide sulfurique, que certaines d'entre elles ont un rôle peu considérable et sont remplacées par d'autres plus actives. Il n'en est pas moins vrai que la théorie dont il s'agit rend compte des réactions avec une telle simplicité, résume l'ensemble des faits d'une

p. 1121 (1855), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **44**, p. 257. — Étude sur la composition des eaux (2e mémoire). Eau du puits de Grenelle [*Comptes rendus*, t. **44**, p. 193 (1857), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **51**, p. 367]. — Étude sur la composition des eaux (3e mémoire). Recherche des matières organiques [*Comptes rendus*, t. **58**, p. 729 (1864), et *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **3**, p. 213].

(1) Recherches sur la composition de l'acide phosphorique cristallisé [*Comptes rendus*, t. **10**, p. 693 (1840), et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **73**, p. 286].

(2) Recherches sur l'acide hypoazotique et l'acide azoteux [*Comptes rendus*, t. **12**, p. 606 (1841), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **2**, p. 5[illegible]].

(3) Sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique [*Comptes rendus*, t. **19**, p. 420 (1844), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **12**, p. 253]. — Réponse à une réclamation de priorité de M. Baudrimont sur ce sujet [*Comptes rendus*, t. **19**, p. 515 (1844)].

manière tellement compréhensible, que c'est toujours à elle que se reportent les fabricants lorsqu'ils contrôlent la marche de leurs chambres de plomb.

V

Mais arrivons aux recherches de chimie organique.

Le premier Mémoire de ce genre a été publié par Peligot en 1834; par suite d'une coïncidence encore assez fréquente aux époques de grande activité scientique, il s'est trouvé immédiatement contrôlé, un chimiste allemand, Mitscherlich, ayant publié simultanément les mêmes faits. Il porte sur la constitution de l'acide benzoïque (1). En détruisant par la chaleur le benzoate de chaux, Peligot a isolé trois composés : 1° le *benzone* ou *benzophénone*, corps analogue à l'acétone; 2° la *naphtaline*, carbure d'hydrogène cristallisé; 3° la *benzine*, carbure d'hydrogène liquide. Une telle formation de ces deux hydrocarbures, dont l'importance est devenue depuis si considérable, présentait dès lors un grand intérêt : tous deux avaient été observés antérieurement, mais on ne les avait obtenus que dans des réactions complexes, qu'il n'était guère possible de comprendre. De l'expérience nouvelle, au contraire, il résultait nettement que la benzine, par exemple, dérive de l'acide benzoïque par séparation des éléments de l'acide carbonique.

Peligot a commencé à travailler dans un temps où, pour lui emprunter une expression heureuse et pittoresque à la fois, on se livrait avec une ardeur féconde « au défrichement de la chimie organique ». Il devait donc suivre l'entraînement général; aussi les méthodes précises d'analyse organique, méthodes alors toutes nouvelles, étaient-elles une arme dont il devait se servir avec succès.

En collaboration avec Dumas, il fixa la composition d'un grand nombre de substances, telles que l'essence de cannelle, l'acide hippurique, l'acide sébacique, l'hydrate d'essence de térébenthine ou le camphre (2).

(1) Sur la distillation du benzoate de chaux [*Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **56**, p. 59 (1834)].

Peligot a annoncé la formation de la benzine et de la naphtaline par distillation du benzoate de chaux dans une lettre adressée à l'Académie des sciences le 14 octobre 1833; le travail de Mitscherlich se trouve dans les *Annales de Poggendorff* parues à la fin du même mois. La priorité de la découverte appartient donc au savant français.

(2) Sur l'huile de cannelle, l'acide hippurique et l'acide sébacique (en commun avec Dumas) [*Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **57**, p. 305 (1835)]. — Sur un hydrate d'essence de térébenthine (en commun avec Dumas) [*Annales*

L'étude de l'essence de cannelle fut particulièrement féconde : elle fit connaître l'acide cinnamique, à peine entrevu jusqu'alors, les propriétés aldéhydiques de l'essence, les relations entre l'hydrure de cinnamyle et l'acide cinnamique, ainsi que toute une série de dérivés des deux corps.

C'est dans cette sorte de voyage à la découverte que les deux collaborateurs, en étudiant un corps mal connu avant eux, trouvèrent l'occasion de publier un travail capital, dont Berzelius a pu dire : « Avec celui de Liebig et Wœhler sur l'essence d'amandes amères, ce travail est le plus beau qui ait jamais été fait dans la chimie végétale. » Les recherches de Liebig et Wœhler sont, en effet, admirables et justifient bien l'expression du grand chimiste suédois ; elles étonnent surtout par l'ingéniosité et la sagacité dont les investigateurs ont fait preuve. Celles de Dumas et Peligot sont, au contraire, d'une simplicité surprenante au point de vue expérimental, mais les conséquences que les auteurs français ont su tirer de leurs résultats, la fécondité des conceptions élégantes que l'observation des faits a provoquées dans leurs esprits, ont exercé une action sans égale sur le développement de la chimie organique; leur influence a même surpassé de beaucoup tout ce que Berzelius a pu prévoir.

Il s'agissait d'un corps volatil, entrevu par Boyle dès le XVIIe siècle, isolé en 1812 par Taylor dans les produits liquides que fournit la distillation du bois, et désigné dès lors sous le nom d'*esprit-de-bois* (1). Dumas et Peligot constatèrent que l'esprit-de-bois, dont ils venaient de faire l'analyse, diffère surtout de l'alcool ordinaire ou *esprit-de-vin* par sa teneur un peu moins forte en carbone et en hydrogène. Ils remarquèrent que ce composé ressemble singulièrement d'ailleurs à l'alcool ordinaire, non seulement par les propriétés physiques, dont les analogies avaient frappé les premiers observateurs, mais surtout par les propriétés chimiques, presque toutes les réactions caractéristiques de l'esprit-de-vin étant reproduites par l'esprit-de-bois. Ils observèrent enfin qu'à tous les dérivés de l'alcool correspondent des dérivés analogues de l'esprit-de-bois, présentant des compositions parallèles, pourrait-on dire :

de chimie et de physique, 2e série, t. **57**, p. 334 (1835)]. — Note sur la nature du camphre ordinaire (en commun avec Dumas) [*Comptes rendus*, t. **4**, p. 696 (1837)].

(1) Mémoire sur l'esprit-de-bois et les divers composés éthérés qui en proviennent (en commun avec Dumas) [*Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **58**, p. 5 (1835)]. — Nouvelles combinaisons du méthylène (en commun avec Dumas) [*Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **61**, p. 193 (1836)].

l'alcool oxydé donnant de l'acide acétique, l'esprit-de-bois oxydé donne de même un acide semblable, mais un peu plus pauvre en carbone et en hydrogène, l'acide formique; l'alcool combiné aux acides fournissant des éthers, l'esprit-de-bois se conduit de la même façon et produit avec chaque acide un éther analogue à celui formé par le même acide et l'alcool ordinaire, mais un peu moins riche en carbone et en hydrogène; l'alcool formant avec la baryte une combinaison cristallisée, l'esprit-de-bois en donne une du même genre, etc. En un mot, l'esprit-de-bois fut considéré par eux comme un second alcool et nommé *alcool méthylique*. Cette conséquence si simple d'un rapprochement heureux a été l'origine d'une évolution capitale de la chimie organique, et ses résultats les plus prochains, si remarquables qu'ils ont pu être, ne sont pas à beaucoup près les plus éclatants. Que les auteurs aient été amenés par cette comparaison à préparer avec l'esprit-de-bois une foule de substances jusqu'alors inconnues, pour lesquelles des substances analogues dérivées de l'alcool leur servaient d'exemples; que l'éther méthylazotique ait été employé dans l'industrie des couleurs ou se soit fait une réputation terrible comme explosif; que l'éther méthylformique et surtout l'éther méthyloxalique, qui est cristallisable, soient usités aujourd'hui pour obtenir l'alcool méthylique pur, etc., tout cela s'efface en présence de résultats généraux d'un intérêt primordial.

En premier lieu, l'existence de deux alcools différents faisait soupçonner l'existence d'un plus grand nombre : Dumas et Peligot cherchèrent à les distinguer parmi les corps antérieurement étudiés, en se fondant sur les analogies de propriétés. Or, longtemps auparavant, Chevreul avait extrait du blanc de baleine un principe défini particulier, qu'il avait appelé *éthal;* Dumas et Peligot reconnurent que l'éthal contitue un troisième corps capable de donner les mêmes réactions et les mêmes dérivés que l'alcool ordinaire ou l'alcool méthylique, c'est-à-dire un troisième alcool (1).

La généralité de la conception était donc établie. Dès ce moment la découverte d'un nouvel alcool fut considérée comme présentant en chimie organique autant d'importance que la découverte d'un métal en chimie minérale : de même que le métal nouveau est le générateur de toute une série de sels et de composés variés, de

(1) Recherches sur la nature de l'éthal, tendant à prouver que c'est un corps analogue à l'alcool (en commun avec Dumas) [*Comptes rendus*, t. 2, p. 403 (1836), et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. 62, p. 5].

même l'alcool nouveau devient l'origine d'une extension aussi large de nos connaissances.

Un second point doit encore être signalé. C'est de ces expériences mémorables que datent les premières indications relatives à la classification des substances organiques autres que les acides et les alcalis. Elles sont, en effet, le point de départ d'une notion fondamentale, à savoir : la notion du rôle chimique rempli par ces innombrables composés neutres, que fournit la nature vivante ou qu'engendrent les réactions, c'est-à-dire la notion de ce que nous appelons aujourd'hui la *fonction chimique*.

Le jugement porté par Berzelius sur ce travail de premier ordre était donc bien fondé; le temps n'a fait que le confirmer; les idées fécondes qui s'y trouvent développées sont aujourd'hui classiques.

C'est encore dans les recherches poursuivies en collaboration avec Dumas qu'il faut chercher le point de départ d'un ordre de travaux dont Peligot ne s'est jamais éloigné depuis, et dont l'industrie a profité dans une très large mesure. Je veux parler de l'étude des matières sucrées.

A la suite des découvertes de Dumas et Boulay sur les éthers, une hypothèse fort originale avait été exprimée par Dumas sur la nature du sucre et n'avait pas tardé à se répandre. L'éther acide éthylcarbonique se décompose par hydratation en alcool et acide carbonique; le sucre, sous l'action de la levure de bière, s'hydrate pour se dédoubler en alcool et acide carbonique ; l'acide éthylcarbonique, se demandait-on alors, serait-il donc identique au sucre? Telle est la supposition que Dumas et Peligot voulurent contrôler expérimentalement. Ils découvrirent ainsi et firent connaître les éthers acides de l'acide carbonique et les reconnurent comme très différents des sucres (1). La forme donnée aux conclusions de leur travail montre bien avec quelle faveur était accueillie alors l'hypothèse en question : « L'acide carbovinique, disent-ils, ne peut plus être confondu avec le sucre de canne; c'est un corps évidemment différent. » Et plus loin : « Arrivés à ce point du travail que nous avions entrepris, il n'en résultait qu'une

(1) Troisième mémoire sur les types chimiques (en commun avec Dumas) [*Comptes rendus*, t. **10**, p. 693 (1840), et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **74**, p. 5]. — Sur le carbométhylate de baryte (en commun avec Dumas) [*Comptes rendus*, t. **2**, p. 403 (1837)]. — Sur le carbovinate de potasse (en commun avec Dumas) [*Comptes rendus*, t. **4**, p. 563 (1837)]. — Sur les carbovinates, les carbométhylates et la véritable constitution du sucre de canne [*Comptes rendus*, t. **6**, p. 217].

seule chose, savoir : la nécessité de reprendre à fond l'étude du sucre ou plutôt des sucres ; on ne pouvait plus faire à leur sujet que des suppositions creuses, faute d'expériences approfondies. »

Le seul énoncé du problème ainsi abordé par les deux éminents collaborateurs nous cause aujourd'hui quelque étonnement. C'est qu'ici encore, pour juger équitablement leurs efforts, il nous faut faire abstraction de ce que le labeur des chimistes nous a appris depuis cinquante ans, et adopter un point de vue qui ne peut devenir nôtre sans un certain effort d'imagination.

Peligot a entrepris seul cette étude des sucres démontrée nécessaire. Il l'a poursuivie à peu près sans cesse et, depuis 1836 jusqu'à sa mort, il en a fait connaître les résultats dans un grand nombre de publications (1). Ce sujet fut d'ailleurs celui de la thèse présentée par lui en 1838, à la Faculté des sciences de Paris, pour obtenir le grade de docteur ès sciences.

Après avoir établi la composition des diverses matières sucrées et montré l'inexactitude des données admises antérieurement pour le plus grand nombre, il étudia les composés que les sucres fournissent avec les oxydes métalliques : les sucrates de baryte, de chaux, de plomb, etc. Il reconnut la multiplicité des combinaisons formées par le sucre avec une même base et décrivit les propriétés de la plupart d'entre elles. Ces connaissances ont trouvé dans l'industrie sucrière des applications dont on ne saurait méconnaître l'intérêt. Elles ont fourni, à proprement parler, les diverses méthodes de traitement usitées aujourd'hui pour extraire des mélasses les quantités considérables de sucre cristallisable que celles-ci renferment. Elles ont ainsi rendu possible la création d'une industrie spéciale, la *sucraterie;* bien que née des travaux d'un Français, celle-ci est peu pratiquée en France à cause de

(1) Observations sur le sucre de canne et sur un nouvel acide provenant de l'action des alcalis sur le sucre d'amidon [*Comptes rendus*, t. **5**, p. 26 (1837)]. — Recherches sur la nature et la propriété chimique des sucres [*Comptes rendus*, t. **6**, p. 232 (1838), et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **67**, p. 113]. — Sur la composition du saccharate de plomb [*Comptes rendus*, t. **8**, p. 530 (1839), et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **73**, p. 103]. — Sur les combinaisons du sucre avec la chaux [*Comptes rendus*, t. **32**, p. 333 (1851)]. — Réponse à une réclamation de priorité de M. Rousseau [*Comptes rendus*, t. **32**, p. 462 (1851)]. — Sur la composition des sucres bruts [*Comptes rendus*, t. **32**, p. 421 (1851)]. — Sur les combinaisons du sucre avec la chaux [*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **54**, p. 377 (1858)]. — Note sur le sucrate de chaux [*Comptes rendus*, t. **59**, p. 930 (1864)].

notre législation fiscale, mais elle fournit chaque année à l'Europe plus de 100 millions de kilogrammes de sucre qu'on ne savait utiliser auparavant, si ce n'est par la fermentation alcoolique, c'est-à-dire par une opération relativement peu profitable.

A côté du sucre de canne, Peligot a étudié aussi ses composants, la glucose et la lévulose (1). Il a établi définitivement l'identité de la matière sucrée contenue dans l'urine des diabétiques avec la glucose. Il a fait connaître les composés éphémères que forment la glucose et la lévulose avec les alcalis, ainsi que les acides organiques engendrés par la destruction rapide de ces mêmes composés alcalins ; il a établi ainsi des réactions différentielles très nettes entre le sucre d'une part, la glucose et la lévulose d'autre part, réactions différentielles souvent utilisées depuis. Peligot lui-même a fondé sur elles un procédé saccharimétrique fort simple (2) : le glucosate et le lévulosate de chaux sont décomposés à l'ébullition pour former des sels neutres, tandis que le sucrate de chaux ne s'altère pas et conserve son alcalinité dans les mêmes circonstances ; on conçoit dès lors que des titrages alcalimétriques, pratiqués avant et après ébullition puissent faire connaître les proportions suivant lesquelles ces matières sucrées se trouvaient mélangées à l'origine.

D'ailleurs la détermination précise de la nature des produits formés dans la destruction du glucosate et du lévulosate de chaux a été le sujet du dernier travail de longue haleine de Peligot. Cette destruction donne principalement naissance, avec les sels de chaux de l'acide glucique et de l'acide mélassique, à une substance magnifiquement cristallisée, la *saccharine*, dont Peligot a décrit soigneusement les propriétés, et qui constitue l'anhydride d'un acide particulier qu'elle engendre en s'unissant aux bases (3).

La destruction qu'éprouvent les hydrates de carbone dans des circonstances particulières l'avait déjà arrêté antérieurement, soit par l'étude de l'acide ulmique provenant de l'altération du ligneux (4), soit par celle des modifications éprouvées par le bois des anciens

(1) Recherches sur la nature et la propriété chimique des sucres [*Comptes rendus*, t. **6**, p. 232 (1838), et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **67**, p. 113]. — Sur quelques propriétés de la glucose [*Comptes rendus*, t. **89**, p. 918 (1879)]. — Sur le lévulosate de chaux [*Comptes rendus*, t. **90**, p. 153 (1880)].

(2) Sur un nouveau procédé saccharimétrique [*Comptes rendus*, t. **22**, p. 936 (1846)].

(3) Sur la saccharine [*Comptes rendus*, t. **90**, p. 1141 (1880)].

(4) Recherches sur l'acide ulmique [*Comptes rendus*, t. **9**, p. 125 (1839), et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **73**, p. 208].

quais de Carthage, ayant séjourné pendant vingt-six siècles dans l'eau de la Méditerranée (1).

On peut se borner à citer une étude de l'action des éléments halogènes sur certains sels à acides organiques et particulièrement sur les benzoates, étude qui a fait connaître l'acide benzoïque chloré, alors que le mot substitution n'avait jamais été prononcé et que les acides chloracétiques étaient encore inconnus (2); un travail sur la composition du coton-poudre (3) et une application heureuse de l'acide oléique, résidu de fabrique jusqu'alors sans valeur, à l'ensimage des laines (4).

Il faut insister davantage sur une modification du procédé indiqué par Will et Warrentrapp pour le dosage de l'azote dans les corps organiques (5). Ces chimistes, après avoir dégagé l'azote sous forme d'ammoniaque, recueillaient et pesaient cette dernière à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque. Il serait difficile de dire quelle économie de temps a procurée aux analystes la simplification fort heureuse due à Peligot : sa méthode consiste, en effet, à recueillir cette ammoniaque dans un acide titré, dont on détermine ensuite par un essai volumétrique la quantité neutralisée; celle-ci correspond à l'azote dégagé. Utile à tous, cette méthode expéditive, aisément praticable, et accessible même aux chimistes peu expérimentés, a été particulièrement précieuse dans l'analyse des engrais azotés. Son invention n'est pas le plus faible des services que Peligot ait rendus à l'agriculture : or ces services sont nombreux et éclatants.

VI

L'industrie sucrière, après avoir profité largement des travaux théoriques de Peligot sur le sucre, a retiré de ses recherches

(1) Note sur un fragment de bois antique provenant du quai de Carthage [*Comptes rendus*, t. **44**, p. 933 (1857), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **52**, p. 303].

(2) Action du chlore, du brome et de l'iode sur certains sels à acides organiques [*Comptes rendus*, t. **2**, p. 158 (1836)]. — Sur un nouvel acide résultant de l'action du brome sur le benzoate d'argent [*Comptes rendus*, t. **3**, p. 9 (1836)].

(3) Sur la composition du coton fulminant [*Comptes rendus*, t. **23**, p. 1085 (1846)].

(4) Sur l'emploi de l'acide oléique au graissage des laines (en commun avec Alcan) [*Bulletin de la Société d'encouragement*, t. **39**, p. 477 (1840), et t. **40**, p. 439 (1841)].

(5) Note sur un procédé propre à déterminer d'une manière rapide la quantité d'azote contenue dans les substances organiques [*Comptes rendus*, t. **24**, p. 530 (1847)].

agricoles des avantages qui ne sont vraisemblablement pas inférieurs.

En 1838, c'est-à-dire dès l'origine de ses études sur les matières sucrées, le jeune chimiste découvrit un fait auquel les intéressés n'avaient jamais songé, à savoir que les betteraves croissant ensemble dans une même pièce de terre présentent des richesses saccharines très diverses, variant de 6 à 15 0/0, alors même qu'elles proviennent d'un même lot de graines (1). On ne saurait mettre en doute l'influence énorme de cette observation sur les rendements en sucre obtenus actuellement avec la betterave, si l'on remarque qu'elle a été le point de départ des méthodes de production par sélection des graines qui fournissent aujourd'hui aux sucreries des semences d'une richesse régulièrement élevée.

Peligot s'occupa également de la canne à sucre, qui, à cette époque, avait conservé sa prépondérance dans la fabrication du sucre (2).

La même direction d'idées devait encore le conduire à étudier les matières minérales absorbées dans le sol par la betterave ; ces matières, en effet, ne sont pas sans accroître les difficultés de la fabrication du sucre, mais, d'autre part, elles constituent un produit fort intéressant du traitement des mélasses (3). D'ailleurs, son habileté d'analyste l'avait déjà porté antérieurement à étudier des sujets analogues (4) : la répartition des oxydes alcalins dans les

(1) Recherches sur la betterave à sucre [*Comptes rendus*, t. **7**, p. 943 (1838)].

(2) Sur la composition de la canne à sucre [*Comptes rendus*, t. **9**, p. 349 (1839)]. — Réponse à une réclamation de priorité présentée par M. Avequin [*Comptes rendus*, t. **10**, p. 250 (1840)].

(3) Sur les matières salines que la betterave emprunte au sol et aux engrais [*Comptes rendus*, t. **80**, p. 133 (1875), et *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. **5**, p. 128]. — Sur les substances minérales contenues dans le jus de la betterave et sur la potasse qu'on en extrait [*Comptes rendus*, t. **80**, p. 219 (1875)].

(4) Sur la répartition de la potasse et de la soude dans les végétaux [*Comptes rendus*, t. **65**, p. 729 (1867), et *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **12**, p. 430]. — Observations sur une note de M. Cloez, relative à la composition des salins de diverses plantes [*Comptes rendus*, t. **68**, p. 571 (1869)]. — Observation sur une note de M. Velter, sur l'utilisation du sel marin en agriculture [*Comptes rendus*, t. **68**, p. 502 (1869)]. — Sur la répartition de la potasse et de la soude dans les végétaux [*Comptes rendus*, t. **69**, p. 1269 (1869), et *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **23**, p. 406]. — Sur la nature du sol des polders de la Vendée [*Comptes rendus*, t. **73**, p. 1072 (1871), et *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **23**, p. 417]. — Sur la répartition de la potasse et de la soude dans les végétaux [*Comptes rendus*, t. **76**, p. 1113 (1873), et *Annales de chimie et de physique*, t. **30**, p. 218].

végétaux et les questions qu'elle pose à l'égard du rôle des composés alcalins comme engrais, sont des sujets sur lesquels il est revenu fréquemment. L'absence remarquable de la soude dans les végétaux cultivés sur des sols particulièrement riches en chlorure de sodium a été établie dans un grand nombre de circonstances.

Une autre industrie agricole qui, comme celle du sucre, intéresse beaucoup notre pays, l'industrie séricicole, a été pour Peligot l'objet d'une incursion dans la chimie animale. Il s'est occupé, à plusieurs reprises, de recherches chimiques et physiologiques sur les vers à soie (1). Il avait antérieurement étudié la composition du lait d'ânesse (2), mais ce sont là les seuls travaux qu'il ait faits dans cette direction.

A plusieurs reprises, il s'est attaché à établir la composition chimique de certains végétaux employés dans l'alimentation, comme le thé (3), ou encore le blé, qui nous touche davantage et dont il a comparé les diverses variétés (4). Si l'on ajoute qu'il s'est occupé de l'action désastreuse de l'acide borique et des borates sur la végétation (5), de l'emploi du sulfure de carbone pour combattre le phylloxéra (6), etc., on reconnaîtra certainement que Peligot n'a jamais négligé les questions de chimie agricole que l'Académie des sciences avait en quelque sorte recommandées à son savoir et à son dévouement.

VII

Si l'on tient compte des très nombreux mémoires qui viennent d'être énumérés et des innombrables rapports rédigés pour l'Aca-

(1) Études chimiques et physiologiques sur les vers à soie [*Comptes rendus*, t. **33**, p. 490 (1851)]. — Études chimiques et physiologiques sur les vers à soie (2e mémoire) [*Comptes rendus*, t. **34**, p. 278 (1852)]. — Note sur la composition de la peau des vers à soie [*Comptes rendus*, t. **47**, p. 1034 (1858), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **58**, p. 83]. — Études chimiques et physiologiques sur les vers à soie (3e mémoire) [*Comptes rendus*, t. **61**, p. 866 (1865), et *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **12**, p. 445].

(2) Mémoire sur la composition chimique du lait d'ânesse [*Comptes rendus*, t. **3**, p. 414 (1836), et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. **62**, p. 432].

(3) Recherches sur la composition chimique du thé [*Comptes rendus*, t. **17**, p. 107 (1843), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **2**, p. 129].

(4) Sur la composition des blés [*Comptes rendus*, t. **28**, p. 182 (1849), et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. **29**, p. 5].

(5) De l'action que l'acide borique et les borates exercent sur les végétaux [*Comptes rendus*, t. **83**, p. 686 (1876)].

(6) Note sur le sulfure de carbone et l'emploi de sa dissolution dans l'eau pour le traitement des vignes phylloxérées [*Comptes rendus*, t. **99**, p. 587 (1884)].

démie des sciences, pour le Conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Seine, pour l'Administration des monnaies, pour la Société d'encouragement, etc., si l'on n'oublie pas que les savants consacrés aux sciences expérimentales doivent au laboratoire le meilleur de leur temps, si enfin on considère les occupations multiples de Peligot, on est en droit de s'étonner qu'il ait pu, par surcroît, écrire des livres.

Nous avons cité déjà sa thèse de doctorat ès sciences et le rapport intéressant et étendu qu'il a rédigé sur l'exposition autrichienne de 1845. Nous n'y reviendrons pas.

C'est cette exposition, nous l'avons vu, qui a développé chez lui un vif intérêt pour l'industrie du verre. Après avoir reproduit dans les *Annales du Conservatoire des arts et métiers* douze leçons sur l'art de la verrerie (1) qu'il avait professées au Conservatoire et à l'École centrale, il vit cet ouvrage recherché devenir rare; ce fut d'ailleurs pendant longtemps le seul traité scientifique moderne sur une fabrication pour laquelle les industriels conservaient volontiers secrètes la plupart de leurs pratiques tant soit peu nouvelles. En 1877, ce succès décida Péligot à remanier profondément son œuvre; il en fit un beau volume auquel il donna pour titre : *le Verre, son histoire, sa fabrication* (2). Ainsi transformé, cet ouvrage a trouvé chez un public étendu un accueil plus favorable encore que sous son premier état.

Le *Traité de chimie analytique appliquée à l'agriculture*, qui vint ensuite (3), présente un tout autre caractère. Reproduisant l'enseignement de l'auteur à l'Institut national agronomique, il avait dès l'origine des lecteurs tout indiqués. Il n'a pas moins été le bienvenu auprès de ceux qui, voulant suivre le développement scientifique de l'agriculture, y ont recherché un exposé clair, net et singulièrement précis des méthodes analytiques, au moyen desquelles on peut résoudre les problèmes si variés et souvent si difficiles qui s'imposent au cultivateur éclairé. L'éminent doyen de la section d'Économie rurale de l'Académie des sciences, après avoir contribué pour une large part à nous procurer les connaissances qui se trouvent exposées dans cet ouvrage, était mieux préparé que tout autre pour l'écrire.

(1) Douze leçons sur l'art de la verrerie (*Annales du Conservatoire des arts et métiers*).

(2) *Le verre, son histoire, sa fabrication*, 1 vol. in-8°. Paris, G. Masson, 1877.

(3) *Traité de chimie analytique appliquée à l'agriculture*, 1 vol. in-8°. Paris, G. Masson, 1882.

La longue énumération qui précède montre combien l'œuvre de Peligot est considérable. Une telle somme de travaux, tant de découvertes remarquables, justifient bien le rang élevé auquel tous les chimistes placent le savant qui vient de disparaître, parmi ceux qu'ils considèrent comme les maîtres de leur science. Elles ne justifient pas moins les honneurs qui lui ont été rendus : lorsqu'en 1884 le gouvernement français, par une distinction bien rare, nomma Peligot grand officier de la Légion d'honneur, il ne fit que consacrer la respectueuse admiration de tous.

Mais les qualités du savant ne doivent pas nous faire négliger celles de l'homme privé.

D'un abord quelque peu réservé, effet d'une timidité naturelle que les sympathies universelles n'ont jamais pu détruire entièrement, Peligot était essentiellement bon, simple et droit. Sa bienveillance ne tardait pas à se montrer pour peu que l'interlocuteur lui en donnât l'occasion. Lent à se faire une opinion, il ne se déterminait que d'après les considérations de justice et d'honnêteté, et n'hésitait plus dès lors à dire sa pensée avec franchise et sincérité.

Entouré d'une famille distinguée, unie, tendrement dévouée, fière de ses talents et de sa renommée, il s'est éteint en laissant à tous ceux qui ont eu l'honneur de l'approcher des sentiments d'affection, d'estime et de respect que l'illustration du savant ne sauraient faire oublier.

Paris. — Soc. d'Imp. Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 20.2.91.

TO → 100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 [redacted] 2 3

4 5 2-HR USZ

[redacted]

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036525539

702

KELEY